THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY
621.357
Es1f

Date Due

24 April 47
26 July 49
30 Oct. 49

p 60 cc
+ 411.25

Majoration temporaire de 50 %
DU PRIX MARQUÉ
à partir du 16 Juillet 1919
DP

LES

FOURS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS

ET LES

FABRICATIONS ÉLECTROTHERMIQUES

DU MÊME AUTEUR

Les Industries électrochimiques. — Fabrication électrochimique des métalloïdes et de leurs composés. — Chlore, alcalis et composés du chlore. — Ozone. — Métaux alcalins et alcalino-terreux, métaux usuels, cuivre et nickel, métaux rares ou destinés à des usages spéciaux. — Composés organiques. — In-8° de 800 pages et 332 figures..... **25** fr.

Le Carbone et son industrie. — Propriétés générales des carbones. — Diamant : gisements, applications. — Mode de formation dans la nature et essais de reproduction. — Graphite et charbons électriques. — Carbones amorphes : charbon de bois, noirs industriels, coke, charbon de cornue. — La houille et ses différentes variétés. — Tourbe : utilisation industrielle. — Lignite. — In-8° de 760 pages, 129 figures et une planche hors texte en chromo-lithographie. **25** fr.

La fabrication électrochimique de l'acide nitrique et des composés nitrés *à l'aide des éléments de l'air.* — Importance industrielle et économique des matières azotées. — Considérations sur le rôle économique de l'électricité dans la préparation électrochimique de l'acide nitrique. — Description des procédés actuels utilisés dans cette fabrication. — Applications des nitrates électrochimiques. — Cyanamide calcique. — Nitrières à haut rendement.. — In-8° de 200 pages et 52 figures (3e *édition*)..... (*Sous presse*).

Les Métaux spéciaux et leurs composés métallurgiques industriels (*Manganèse*, *chrome*, *silicium*, *tungstène*, *molybdène*, *vanadium*). — Production industrielle et électrométallurgique, utilisation. — Alliages de ces métaux avec les métaux usuels, rares et spéciaux. — In-8° de 600 pages et 200 figures..... **18** fr.

Les Pierres précieuses. — Propriétés caractéristiques et procédés de détermination. — Description des gemmes alumineuses, silicatées, etc. — État naturel, exploitation. — Production artificielle. — Utilisation. — Lois et règlements. — Bibliographie. — In-4° de 500 pages, 300 figures et 24 planches hors texte dont 8 en couleurs..... **30** fr.

Les Fours électriques de laboratoire. — Analyses et incinérations. — Fusions et volatilisations. — Essais et recherches chimiques, métallurgiques et céramiques. — Trempe et traitements divers des métaux et alliages. — In-8° de 80 pages et 60 figures ..... **4** fr. **50**

L'Aluminium dans l'Industrie (*Métal pur*, *Alliages d'aluminium*). — In-8° de 272 pages et 80 figures ..... **12** fr.

La nouvelle Industrie du Verre. — Emplois spéciaux dans les laboratoires et l'industrie. — Fabrication électrothermique. — Verres de quartz et quartz fondu. — In-8° de 120 pages et 37 figures..... **4** fr. **50**

JEAN ESCARD
INGÉNIEUR CIVIL
LAURÉAT DE L'INSTITUT ET DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT
POUR L'INDUSTRIE NATIONALE

LES FOURS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS

ET LES

FABRICATIONS ÉLECTROTHERMIQUES

Construction, mode d'emploi et conduite des Fours électriques.
Utilisation dans les industries chimiques et métallurgiques.
Extraction des métaux et alliages.
Produits réfractaires, abrasifs.
Éléments et composés divers employés dans l'industrie.

PARIS (VIe)
H. DUNOD ET E. PINAT, ÉDITEURS
47 et 49, Quai des Grands-Augustins
1919

Tous droits de reproduction, de traduction et d'adaptation réservés pour tous pays.
Copr. by Dunod et Pinat 1919.

621.357
Es 1 f

INTRODUCTION

L'emploi sans cesse croissant des fours électriques dans les industries chimiques et métallurgiques constitue certainement l'un des plus importants progrès réalisés au cours de ces vingt dernières années dans le domaine industriel; limités d'abord aux expériences de laboratoire, puis à quelques timides essais industriels, ils font aujourd'hui partie intégrante de l'outillage métallurgique et servent, en outre, de point de départ à de multiples fabrications.

Le four électrique constitue en effet un instrument des plus précieux, non seulement par son rendement élevé et sa conduite facile, mais aussi par la qualité des produits qu'il permet d'obtenir. Son utilisation sur une grande échelle a considérablement développé les applications de la Chimie des hautes températures, et de nombreuses substances ont vu le jour : abrasifs électrothermiques, produits réfractaires, calorifuges, etc.; et nous ne sommes peut-être pas éloignés du moment où les matériaux de construction eux-mêmes seront fabriqués par voie électrique; témoin les expériences récentes sur la constitution des ciments et les essais sur la fusion des silicates et des silico-aluminates.

C'est dans cet ordre d'idées que nous avons rédigé le présent ouvrage, nous basant tant sur nos recherches personnelles que sur les nombreux travaux effectués par les savants et les industriels sur les questions d'Électrothermie.

L'étude technique et industrielle des fours électriques au double point de vue de leur mode de construction, et

Elec. Eno.17 Se'20 Stechert 10.85
28 Fe 21 N N C
150245

d'agencement et des divers types actuels a été poussée assez à fond de manière à pouvoir guider efficacement les fabricants dans le choix et la conduite de leurs appareils suivant les applications en vue ; il en est de même de la question des électrodes.

Quant aux nombreux produits préparés à l'aide du four électrique, nous nous sommes surtout attaché à ceux employés couramment dans l'industrie ou susceptibles d'une utilisation immédiate. La description des méthodes employées ou pouvant être appliquées constitue la partie essentielle de l'ouvrage.

Cependant, aussi bien dans la grosse métallurgie que dans les productions de la chimie proprement dite, minérale ou organique, le rendement *constitue le principal facteur de production économique des appareils utilisés; aussi avons-nous tenu à donner les renseignements les plus précis sur les chiffres jusqu'ici obtenus quant au prix de revient des divers produits passés en revue dans ce travail.*

A ce titre, le rendement d'un four électrique doit être envisagé simultanément à deux points de vue : dans *l'appareil et* en dehors *de l'appareil. Pour qu'il y ait économie, il faut en effet, d'une part que le rendement de l'appareil soit aussi élevé que possible et, d'autre part, que l'énergie électrique dépensée pour l'alimenter lui soit fournie à un prix minimum.*

L'économie réalisée par l'emploi des fours électriques sur les méthodes habituelles de chauffe (fours au gaz, au pétrole, à la houille, au coke, etc.) est fonction de ces deux facteurs.

Le rendement intérieur d'un four électrique, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de chaleur fournie (énergie électrique) et celle utilisée efficacement dans l'appareil au profit des réactions en jeu, se rapproche d'autant plus de l'unité :

1° *Que l'enceinte dans laquelle s'effectuent la transformation de l'énergie électrique en chaleur et les opérations métallurgiques nécessitant cette chaleur est plus à l'abri de l'action directe de l'air atmosphérique et construite en matériaux, absolument neutres au point de vue chimique;*

2° *Que la chaleur développée par la transformation est produite à une température plus élevée ;*

3° *Que les matières à traiter ont moins de contact avec des corps étrangers susceptibles de modifier leur composition d'une manière nuisible ;*

4° *Que les appareils dans lesquels s'effectuent les diverses opérations de fusion ou de réduction sous l'action de la chaleur produite par l'énergie électrique fonctionnent à pleine charge et si possible sans arrêt.*

Quant au prix de revient de l'énergie alimentant le four, il varie évidemment suivant l'emplacement de l'usine. L'électricité peut être obtenue dans des conditions particulièrement satisfaisantes, c'est-à-dire à bon compte dans des cas assez nombreux, mais plus spécialement :

1° *Dans le voisinage des chutes d'eau* (1) *de grande et faible hauteur* (*houille blanche et houille verte*) *;*

2° *Près des charbonnages, dont les combustibles inférieurs et même les déchets peuvent être utilisés pour alimenter des gazogènes et actionner des moteurs à gaz ;*

3° *Dans le voisinage des hauts-fourneaux qui permettent d'utiliser les gaz perdus ;*

4° *Près des centrales électriques dont l'énergie, perdue à certaines heures, peut servir à alimenter des fours électriques.*

Parmi toutes les applications actuelles de l'électrothermie à haute température, il en est une qui semble réunir à peu près les diverses conditions réunies de bon rendement, donc de faible prix de revient : c'est celle des oxydes d'azote et de l'acide nitrique synthétique. Comme matières premières, elle utilise en effet les éléments de l'air atmosphérique (*oxygène et azote*) *dont la provision est illimitée et fournie gratuitement. Comme énergie elle retire de l'eau* (*houille blanche*) *la puissance qui lui est nécessaire. Cette industrie, déjà très prospère quoique jeune, ne participe donc pas à la destruction des dépôts de charbon formés par le travail des siècles ; l'eau est en effet renouvelée continuellement dans sa force par l'action du soleil et aussi longtemps que nous aurons besoin de nitrate. La dépense se*

(1) *Actuellement*, 35 % *environ de la force hydro-électrique de la région des Alpes est utilisée dans des établissements électrométallurgiques.*

réduit donc à celle de l'amortissement de l'installation des usines (appareils de transformation), de main-d'œuvre, etc.

Certes, toutes les productions de l'Électrothermie ne sont pas favorisées à ce point, mais il est de nombreux cas où le four électrique réalise une économie sensible, indépendamment de ses autres qualités. En dehors des métallurgies importantes de l'heure présente (fers, aciers, ferro-alliages, etc.), les fonderies de métaux et alliages (cuivre, bronzes ordinaires et spéciaux, etc.) les utilisent de plus en plus et s'en trouvent généralement satisfaites. Longtemps, le four électrique a été tenu à l'écart dans les fonderies parce que les éléments de comparaison entre les divers types d'appareils étaient incomplets, et l'industriel est resté craintif. Cependant l'expérience de ces dernières années lui est favorable : le four électrique possède en effet l'avantage de pouvoir s'adapter aux conditions en vigueur sans modifier ni la pratique ni l'outillage existants ; en outre, sa souplesse de fonctionnement fait qu'il se prête particulièrement bien aux essais préliminaires visant la composition et les traitements thermiques des nouveaux alliages ; une fois étudiés en proportions définies, ces derniers peuvent être obtenus en quantités indéfinies sans erreur ni déchets possibles.

Ce sont là des avantages précieux qu'on retrouve dans presque toutes les fabrications électrothermiques, qu'il s'agisse de produits métallurgiques ou autres. La houille blanche, dont l'emploi se généralise de plus en plus dans les régions montagneuses, joue également un rôle important dans le développement actuel de l'Électrothermie (1)*; elle facilite l'installation des usines électriques aux points les plus favorables et permet l'utilisation la plus rationnelle, non seulement des matières premières (minerais, combustibles, fondants, etc.), mais aussi de l'énergie mise en jeu pour leur fusion et leur transformation.*

JEAN ESCARD.

(1) *V. p. 633, le texte du décret relatif à la concession des usines hydrauliques sur les cours d'eau du domaine public.*

FOURS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS

CHAPITRE PREMIER

TYPES GÉNÉRAUX DE FOURS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS INSTALLATIONS. — CONDUITE DES APPAREILS

But et avantages des fours électriques. — Les fours électriques transforment l'énergie électrique en énergie calorifique et utilisent à cet effet des dispositifs très variés. Ils sont appliqués, d'une façon générale, à deux sortes d'opérations :

1° A la production pure et simple de *températures élevées* qu'on ne peut réaliser avec les fours ordinaires, pour fondre, vaporiser ou changer l'état physique des composés métalliques ou autres : fabrication des alliages peu fusibles par union des éléments, transformation du carbone amorphe en graphite, de l'alumine amorphe en corindon, etc. ;

2° A la production de *réactions chimiques* (combinaisons, réductions, etc.) seulement ou plus aisément réalisables à la température du four électrique : union de l'azote et de l'oxygène pour la fabrication des oxydes d'azote et de l'acide nitrique, réduction des oxydes métalliques (alumine, chromite, etc.) pour la préparation des métaux et de leurs alliages (aluminium, ferro-chrome, etc.).

Les avantages qu'ils présentent sur les appareils ordinaires chauffés à la houille ou au gaz sont les suivants :

1° On peut *doser*, pour ainsi dire, les matières premières devant figurer dans le produit définitif : alliages devant contenir un pourcentage déterminé d'éléments additionnels (silicium, chrome,

tungstène, etc.), aciers spéciaux, etc. La formation de ces composés s'effectue ainsi dans des conditions idéales et fixes.

2° On obtient un *rendement* supérieur à celui des méthodes ordinaires, une grande partie de la chaleur fournie par le charbon, dans ces dernières, étant perdue par rayonnement, conductibilité ou imperfections matérielles. Dans le four électrique, au contraire, une quantité relativement considérable d'énergie est mise en jeu dans un espace restreint et les pertes sont ainsi très réduites.

3° On peut, dans le four électrique, réaliser un milieu, soit complètement *neutre*, soit au contraire *oxydant* ou *réducteur*, et faire réagir sur les produits fondus des gaz déterminés (azote, oxygène, etc.). On réalise la possibilité d'avoir selon les besoins une scorie acide, basique ou neutre de composition bien plus élastique que dans les autres modes de fusion.

4° Il est très facile de régler la *température* en vue d'une réaction déterminée et de la faire osciller entre des limites très étendues, soit de 500° à 3000° environ. Toutes les opérations d'électrolyse thermique et la fusion des produits les plus réfractaires y sont ainsi possibles.

La constance du degré de chaleur peut être maintenue aussi longtemps qu'on le désire dans l'atmosphère exigée par le genre d'opération effectuée.

5° Les fours électriques occupent généralement un emplacement très réduit, sont d'un maniement très simple et ont une mise en marche rapide ; le contrôle des opérations à l'aide des appareils de mesure est des plus faciles et permet d'établir en peu de temps le coût et le rendement des fabrications.

Par contre, la nécessité d'employer des électrodes en charbon ou en métal oblige à des précautions spéciales pour mettre ces électrodes à l'abri d'une combustion, d'une oxydation ou d'une fusion trop rapides. C'est parfois une gêne, car les oxydations jouent dans la métallurgie et spécialement dans les opérations d'affinage un rôle très important. On y remédie, autant qu'il est possible, par différents dispositifs que nous indiquons plus loin (V. Chap. II).

On classe généralement les fours électriques industriels en trois grandes classes : les fours à arc, les fours à résistance et les fours à induction. Il existe aussi des types de fours mixtes, c'est-à-dire

rentrant à la fois dans deux catégories ; tels sont ceux à arc et résistance, les modèles spéciaux pour fusion, etc.

§ I. — FOURS A ARC

Généralités. — La chaleur est produite par le passage du courant à travers l'espace séparant les extrémités de deux ou d'un plus grand nombre d'électrodes et formant ainsi un ou plusieurs *arcs* électriques. En franchissant cet espace, le courant crée un passage conducteur en vaporisant la substance des électrodes comme dans une lampe d'éclairage à arc. Par suite, l'arc consiste en une vapeur portée à l'incandescence. Sa température est regardée par les uns comme invariable pour une même substance d'électrodes (charbon, cuivre, etc.), puisqu'elle est limitée par la température d'ébullition de ladite substance, par les autres comme dépendant en partie de l'intensité du courant, l'arc devant être considéré comme une résistance.

C'est entre les électrodes de charbon qu'on obtient les arcs à la plus haute température (3.500 à 3.600°) ; ce sont aussi les plus employées. Il en résulte que la température des fours à arc est généralement plus que suffisante pour toutes les applications électrothermiques. Ces températures élevées sont obtenues presque instantanément dès que l'arc prend naissance. L'arc est indépendant de la résistance et du volume de la matière traitée. Une particularité commune à tous les fours à arc est que la plus grande partie et parfois même la totalité de la chaleur ainsi produite se trouve transmise par radiation à la matière chauffée : substance à fondre ou creuset à chauffer.

D'après la forme de leur arc, les fours électriques industriels peuvent, quels que soient les détails de leur construction, être divisés en six catégories : étincelle ou arc de faible durée, arc horizontal ou arc normal dit voltaïque, arc vertical rectiligne ou hélicoïdal, arc en éventail, arc en disque, arc rotatif.

Fours à étincelles ou arcs de faible durée. — Ce dispositif est très peu employé actuellement ; il a cependant été la base

du procédé Bradley exploité dans les usines de l' « Atmospheric Products C° », à Niagara Falls. Les arcs sont produits par des électrodes mobiles formées de pointes métalliques ; les unes sont disposées sur un tambour, les autres à l'intérieur d'un cylindre entourant concentriquement le tambour. Par la rotation de celui-ci, le contact de deux électrodes de polarité différente amorce une étincelle qui s'allonge jusqu'à une certaine longueur suivant la tension, puis se trouve coupée. Un nouveau contact amorce une nouvelle étincelle et ainsi de suite. En donnant au tambour une vitesse de rotation de 500 tours par minute et le jeu d'électrodes comprenant, par exemple, 36 séries de 23 pointes, on peut produire dans ce laps de temps plus de 600.000 étincelles.

Fours à arcs horizontaux. — On sait que l'arc ordinaire dit « voltaïque » est celui produit entre deux électrodes de charbon placées horizontalement. Il affecte la forme d'un arc (Pl. I, 1) due au mouvement d'air chaud ascendant qui soulève la flamme et qui lui a valu son nom. Il est utilisé sous cette forme dans un grand nombre d'appareils : fours Stassano (p. 312), Girard et Street (p. 71), Billon-Daguerre, etc.

Fours à arcs verticaux et hélicoïdaux. — Si l'on fait jaillir l'arc électrique entre deux électrodes verticales (Pl. II, 1 et 3) placées dans le prolongement l'une de l'autre, il affecte une forme sensiblement rectiligne, et peut être utilisé dans cet état. Si les électrodes sont éloignées l'une de l'autre et si la tension est suffisante, il présente l'aspect d'une colonne lumineuse (Pl. III, 2) ; en faisant arriver à la base d'un tel arc un courant gazeux (air, oxygène, etc.) au moyen d'une buse dont l'axe est légèrement incliné, l'arc est animé d'un mouvement hélicoïdal qui facilite son contact avec le gaz entraîné. Ce dispositif est utilisé, dans le four Schönherr (Pl. XXXVI) pour la fabrication de l'acide nitrique.

Fours à arcs en éventail. — Ils sont très employés pour la production des réations gazeuses à haute température et reposent sur le même principe que les parafoudres à cornes. Si l'on fait jaillir un arc entre deux électrodes écartées l'une de l'autre à la façon

des deux branches d'un V, cet arc à peine amorcé monte à la partie supérieure des deux électrodes en s'allongeant puis finit par se rompre et s'éteindre si la tension est insuffisante. Il continue au contraire à s'épanouir lorsque la tension le permet. Si à la partie inférieure de l'arc, on souffle de l'air dans le plan des électrodes, l'arc s'allonge en hauteur (Pl. II, 2) jusqu'à s'éteindre également après avoir atteint la limite en rapport avec la tension employée. Les fours Guye et Pauling (p. 508 et 511) pour la fabrication des oxydes d'azote et dérivés utilisent des dispositifs de ce genre. La flamme de l'arc dépasse plusieurs mètres de longueur, chaque four comprenant plusieurs arcs.

Fours à arcs en disque. — Quand un arc jaillit dans un milieu traversé par un champ magnétique formé par un fort électro-aimant, il se déforme, il est « soufflé », suivant l'expression habituelle. Avec le courant *continu* et des électrodes disposées dans un plan perpendiculaire au champ magnétique, l'arc produit entre les deux pôles d'aimant prend la forme d'un demi-disque ; il s'étale entre les électrodes dans le plan normal à la direction des lignes de force du champ magnétique. Si l'on renverse le sens du courant, le disque est également déplacé et vient prendre une position symétrique de la première. Avec le courant *alternatif*, l'arc présente l'apparence d'un disque complet (Pl. I, 2) formé de deux séries de demi-disques dont le nombre par seconde correspond à la fréquence du courant utilisé. Ce dispositif, très ingénieux, permet d'utiliser des arcs de grande puissance ; il est employé sur une grande échelle pour la production synthétique des oxydes d'azote et de l'acide nitrique à l'aide des procédés Birkeland-Eyde (Pl. XXXIV). Les électrodes sont en cuivre et refroidies intérieurement par une circulation d'eau.

Fours à arcs rotatifs. — En plaçant deux électrodes cylindriques *conaxiales* de manière que leur axe commun soit dans le même sens que celui des lignes de force d'un champ magnétique, l'arc qu'on fait jaillir entre elles prend un mouvement de rotation (Pl. III, 1); sa vitesse peut être réglée en même temps que le champ dont elle dépend. Ce dispositif, appliqué dans les fours

Moscicki et, sous une forme modifiée, dans certains fours Ferranti, permet de réaliser un très bon contact entre l'arc et le courant gazeux circulant entre les deux électrodes ; le gaz ne peut en effet s'élever à travers le four qu'en traversant de part en part la flamme de l'arc. L'électrode centrale est généralement refroidie par un courant d'eau.

Types divers. — Fours à arcs dits en fleur de lys. — Ce genre d'arcs n'a guère été utilisé jusqu'ici que dans le four Rennerfeld (v. p. 316). Le courant employé est du triphasé transformé en biphasé. Chacune des deux phases correspond à une des électrodes horizontales (*fig.* 1). Un câble de retour réunit le point commun *i* à l'électrode verticale E. Le flux de force magnétique engendré par le courant de retour dévie la flamme vers le bas et lui donne la forme d'une fleur de lys (Pl. III, 3). Si *a* est l'intensité du courant dans chaque électrode horizontale F, l'intensité du courant traversant E sera $a\sqrt{2}$.

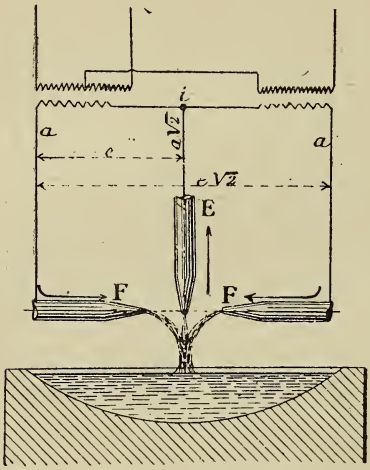


Fig. 1. — Arc dit en « fleur de lys ». Schéma du fonctionnement. (V. aussi la fig. 45, p. 47.)

Ce système d'arc, très pratique en ce qu'il permet de diriger la flamme vers un point précis, est en outre très économique comme rendement.

La figure 2 représente le type le plus ancien de four à arc, encore utilisé pour certaines applications : l'arc jaillit au-dessus des matières à traiter ou à fondre. Dans le cas des mélanges gazeux, il jaillit au sein même des gaz de chauffe. Ce dispositif permet, dans certaines conditions, de faire traverser l'arc par les matières à traiter; il suffit, au lieu de les placer dans le creuset au-dessous de l'arc, de les faire tomber dans celui-ci à l'aide d'une trémie de chargement placée au-dessus de l'arc. La chaleur est

ainsi utilisée d'une façon très efficace. Ce dispositif est appliqué dans certaines usines fabriquant des composés par condensation (sulfure de carbone) ou réduisant des minerais.

La figure 3 montre un four utilisant un arc vertical jaillissant entre une électrode et la matière traitée. Cette forme offre l'avantage d'échauffer directement le bain liquide qui constitue une électrode. Ce type de four est l'un des plus répandus; le chauffage a lieu à la fois par radiation de la flamme de l'arc et par conduction ou chaleur directe entre l'arc et le bain. On a beaucoup discuté sur la quantité de chaleur fournie d'une part par radiation et,

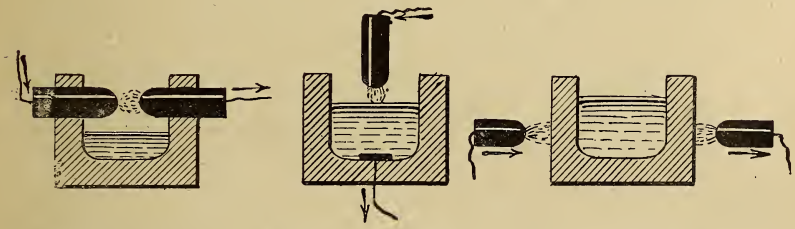


Fig. 2. — Four à arc horizontal jaillissant au-dessus de la matière à traiter.

Fig. 3. — Four à arc vertical jaillissant entre une électrode et la matière à traiter.

Fig. 4. — Four à arc horizontal jaillissant autour du creuset de fusion.

d'autre part, par conduction. On n'est pas encore fixé exactement à ce sujet, mais on suppose que la plus grande partie de la chaleur transmise au bain est produite par l'arc lui-même, traversé par le courant qui lui donne naissance; il n'en revient qu'une minime partie à la conduction.

Dans le dispositif représenté par la figure 4, c'est le creuset, et non la matière elle-même, que chauffe l'arc. Il évite l'action carburante de l'arc sur les produits à fondre ou à faire réagir, mais, par contre, ne permet pas d'obtenir des températures aussi élevées qu'avec les dispositifs précédents, vu la distance qui sépare l'arc de la matière traitée. Ce genre de fours a cependant d'assez nombreuses applications. Le four Billon-Daguerre (*fig.* 236 à 238) repose sur ce principe. Dans le four Girard et Street (*fig.* 75, p. 72), l'arc entoure complètement la matière à traiter, qui est un cylindre de charbon.

Inconvénients des fours à arc. — Les fours à arc présentent, dans leur ensemble, certains inconvénients. On reproche au dispositif de la figure 2 de n'avoir, en général, qu'une action superficielle, l'arc n'atteignant que la matière lui faisant face; il en résulte que la chaleur de l'arc, dans les bains fondus, ne peut se transmettre à leur partie inférieure que par conduction, d'où un fonctionnement assez lent de ce genre d'appareils et un rendement peu économique.

Cette difficulté de transmission de la chaleur du haut vers le bas à travers la charge est encore augmentée par la présence de la couche d'impuretés ou de scories formées à la surface du bain et qui constituent un véritable écran. Fréquemment on est ainsi obligé d'employer un arc plus puissant que ne l'exige le point de fusion ou de réduction des matières traitées.

En outre, dans tous les fours à arc, celui-ci doit être amorcé, ce qui nécessite un mouvement plus ou moins rapide des électrodes et occasionne une charge momentanée excessive de la génératrice de courant. Les électrodes devant être rapprochées continuellement et aussi vite qu'elles se consument, il faut réaliser cette opération au moyen d'un dispositif automatique ou par les soins d'un ouvrier se livrant à une surveillance continue. Enfin l'arc peut s'éteindre bien que, dans les fours clos, cet accident se produise plus difficilement que dans les fours ouverts avec arc jaillissant à l'air libre.

Dans les fours à arc jaillissant entre deux électrodes verticales (*fig.* 48, p. 49), on observe souvent, pendant la période de fusion, de grandes variations de courant dues aux courts-circuits; ces derniers sont occasionnés par le tassement de la charge au moment de l'allumage et de l'extinction brusque de l'arc. Ce défaut n'existe presque pas dans les fours où la sole sert d'électrode (*fig.* 3); il peut être grave quand le courant alimentant le four constitue une forte proportion de la production centrale, en raison des brusques variations de charge des groupes générateurs, à moins que les machines soient construites pour les supporter sans danger.

Au point de vue du rendement, un autre inconvénient commun à la plupart des fours à arc consiste en ce qu'une partie de l'énergie électrique est nécessairement dépensée pour vaporiser la

1. Arc horizontal ordinaire ou normal (fours Stassano, Girard et Strete, Billon-Daguerre, etc.).

2. Arc en disque (four Birkeland-Eyde).

1. Arc électrique vertical normal (fours Dill, etc.).

2. Arc électrique en éventail (fours Guye, Pauling, etc.).

3. Arc électrique vertical entre charbons minéralisés.

substance constituant l'électrode. Cette chaleur ne redevient disponible, c'est-à-dire n'est retrouvée, qu'au moment où la vapeur se condense à nouveau, si elle n'est pas consumée par combustion. Dans le cas d'électrodes de carbone, cette condensation est encore un inconvénient, car la matière traitée dans le four, soumise à cette action à une température élevée, peut se carburer.

§ II. — FOURS A RÉSISTANCE

Dans ce genre de fours, la chaleur est produite par le passage du courant à travers une matière ou un mélange de matières, de telle sorte que c'est, soit la matière chauffante, soit le produit chauffé qui est traversé par le courant. De là les différents genres d'appareils utilisés comme fours à résistance.

Résistance constituée par la matière à traiter. — Le modèle le plus simple (*fig.* 5) possède deux électrodes *a* et *b* fixes ou mobiles amenant le courant à la matière à traiter M. Celle-ci est fréquemment traversée par un mélange conducteur ou semi-conducteur (coke) unissant les deux électrodes et facilitant la mise en marche (fours à carborundum). Quand le milieu à traiter est suffisamment conducteur (alliages ou métaux), on peut se dispenser de cette complication. Le four représenté par la figure 5 est utilisé pour la fabrication du graphite et du carborundum, la transformation de la bauxite et de l'émeri naturel en corindon artificiel, la préparation de certains alliages d'aluminium (cupro et ferro-aluminium), etc. De même que dans l'appareil représenté par la figure 7, c'est la matière traitée qui constitue la résistance; dans la figure 6, le four consiste en une sorte de canal de grande lon-

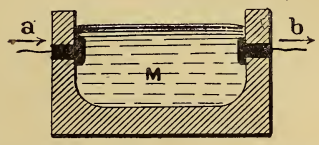


Fig. 5. — Four à résistance constituée par la matière à traiter.

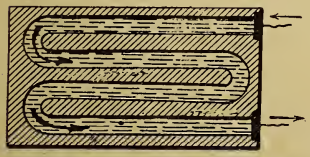


Fig. 6. — Four à résistance-canal.

gueur et de faible section qu'on remplit de la matière à fondre; il est terminé par deux électrodes fixes, refroidies par une circulation d'eau pour éviter leur fusion au contact du métal liquide. On peut comparer ce dispositif au filament d'une lampe à incandescence portée, par le courant, à une haute température ; le filament est remplacé ici par un ruisseau de métal fondu, mais le phénomène est identique au point de vue électrique.

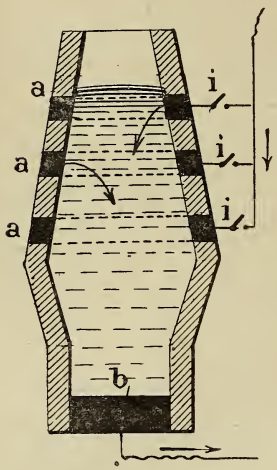


Fig. 7. — Four à résistance à électrodes fixes (*i*, interrupteurs de courant).

Dans le four indiqué figure 7, les électrodes *a* et *b* sont fixes également; la charge occupe l'intérieur de l'appareil; les électrodes *a*, de même polarité, sont réparties à différentes hauteurs et sont constituées par des couronnes conductrices en charbon, magnésie, fer doux et acier coulé mélangés, tandis que le reste du garnissage est en silice, bauxite ou carborundum amorphe. Suivant le genre d'opérations et la puissance électrique nécessaire, on peut mettre en circuit une, deux ou trois des électrodes *a*, l'intensité du courant étant fonction de la distance qui sépare l'électrode *b*, c'est-à-dire la sole, de la couronne mise en circuit; on peut donc l'augmenter progressivement par le dispositif indiqué. Ce four très ingénieux, dû à Ch. Louis, est surtout employé comme appareil de fusion et de réduction.

Résistance constituée par une substance intermédiaire. — Dans le four Tone (*fig.* 8), utilisé pour la fabrication du silicium (p. 588), la résistance de chauffe est, non pas la matière à traiter, mais une colonne A formée par une superposition de disques de graphite séparés par une matière semi-conductrice; cette colonne est placée dans l'axe du four et est ainsi entourée par le produit ou le mélange des produits à chauffer.

Dans la plupart des fours-creusets (*fig.* 9), le courant chauffe

ces derniers par l'intermédiaire d'un mélange semi-conducteur *m* (granules) formé par exemple de graphite et carborundum ou de graphite et magnésie ou encore de carbone amorphe, magnésie et carborundum ; parfois on ajoute au mélange des grenailles ou poudres de métaux réfractaires tels que le chrome. Ce semi-conducteur *m* est divisé en deux demi-cylindres reliés chacun à une

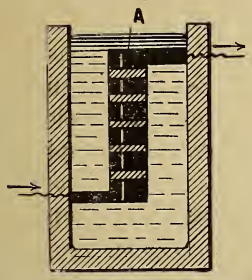


Fig. 8. — Four à résistance centrale mixte.

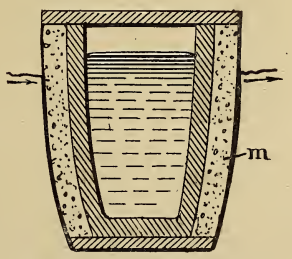


Fig. 9. — Four à résistance périphérique.

des électrodes d'amenée du courant. Ce dispositif, qui permet d'atteindre des températures assez élevées, présente en outre l'avantage de rendre l'intensité du courant indépendante de la matière à traiter contenue dans le creuset, que cette matière soit conductrice ou non.

Les fours à creuset chauffé par une spirale de métal entourant celui-ci peuvent rentrer dans cette catégorie ; ils ne sont guère utilisés dans l'industrie que pour les opérations de fusion des métaux et alliages peu fusibles.

Résistance chauffant par radiation. — Le four représenté par la figure 10 appartient à cette catégorie. La résistance consiste en une voûte *s* formée d'éléments juxtaposés en graphite. Ces sortes de briquettes sont courbes à leur base de façon à augmenter la surface radiante ; deux blocs de charbon *b*, *b'* servent d'électrodes. Par son emplacement et sa forme en voûte, la résistance *s* portée à l'incandescence par le passage du courant échauffe le bain placé au-dessous. Pour éviter des pertes de chaleur, cette résistance est recouverte de dalles ou d'un ciment réfractaire *t*.

Suivant le but de l'appareil, la résistance peut occuper, soit la partie supérieure du four comme le représente la figure 10, soit la sole, soit les parois. On emploie ce genre de four à des fins diverses : pour la *trempe* (v. p. 42), la fusion du *quartz* (v. p. 553) et du *verre* (v. p. 613), l'extraction du *zinc* (v. p. 244), la fusion des métaux (cuivre, laiton, aluminium). Pour éviter la combustion des briquettes constituant la résistance, notamment pour les opérations de fusion, on maintient dans l'atmosphère du four un gaz inerte, si possible à une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique ; on obtient ce résultat en laissant tomber goutte à goutte dans le logement de la résistance du pétrole qui se gazéifie et empêche toute rentrée d'air ; un long tube de fer percé de trous et muni d'un graisseur à goutte convient très bien pour cela.

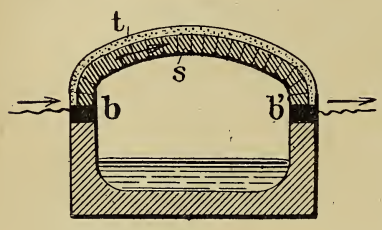


Fig. 10. — Four à résistance chauffant par radiation.

La température atteinte dans ce genre de four varie avec les dimensions de la résistance, le nombre de briquettes et l'isolement calorifique de l'ensemble. On peut arriver à 2.000° environ, avec un rendement de 75 à 90 %.

Avantages et inconvénients des fours à résistance. — Les fours à résistance du type de ceux représentés par les figures 5 à 47, c'est-à-dire ceux dans lesquels la matière traitée constitue la résistance, présentent l'avantage de pouvoir atteindre des températures extrêmement élevées. Comme la chaleur produite est due à la propre résistance de cette matière, elle se dépense avec un rendement maximum que ne peuvent jamais atteindre les fours à arc. Ils nécessitent cependant des dispositions particulières pour réaliser, à l'intérieur de la masse en fusion, une agitation régulière et continuelle. On leur reproche parfois la complication qu'ils entraînent par la nécessité d'une réfrigération constante des électrodes, cette opération enlevant des calories au four et compliquant, en outre, les dispositifs d'amenée du courant à l'appareil.

Les fours à résistance, par leur principe même, entraînent la dépendance entre le courant et la résistivité de la matière traitée, résistivité qui varie dans d'assez grandes limites suivant la température. Il y a de même souvent des relations très étroites entre le courant et le volume de la matière traitée, volume qui change également, au cours d'une même opération, par la fusion d'une plus ou moins grande proportion de mélange.

Au point de vue de la température maximum pouvant être atteinte par ces fours, il semble en théorie que l'élévation de température n'est limitée que par la volatilisation de la résistance elle-même (cas des fours à radiation, *fig.* 10) ou par la difficulté d'avoir un récipient restant infusible à la température requise (cas de résistances liquides, *fig.* 6 et 7). Sous ces deux réserves, on serait donc tenté d'admettre que, pour élever indéfiniment la température, on n'ait qu'à augmenter l'intensité du courant ou, pour mieux dire, le nombre de watts, c'est-à-dire la puissance absorbée par unité de volume. C'est ce qui distingue les fours électriques des fours à combustion où il existe une limite théorique à l'élévation de température et c'est la possibilité d'obtention de hautes températures qui, dans la plupart des cas, détermine le choix en faveur des premiers.

Phénomène de pincement. — Pratiquement cependant on rencontre à l'obtention de températures de plus en plus élevées diverses difficultés dont la principale est connue sous le nom de *phénomène de pincement;* il se produit dans les fours où la résistance est constituée par la matière à traiter elle-même, lorsque cette matière est amenée à l'état fondu. La colonne liquide tend à se diviser et à rompre ainsi le circuit[1] par suite d'actions électromagnétiques et électrodynamiques particulières. Ce phénomène constitue une limite de température et entraîne une vitesse d'échauffement en rapport avec l'importance du rétrécissement du bain,

[1] Cette rupture du circuit, dans certains cas, amène la formation d'un arc et volatilise la matière fondue. M. Bary a tiré parti de ce phénomène en l'utilisant à la préparation des poudres métalliques par volatilisation et condensation successives. Une colonne de mercure traversée par un courant de forte intensité s'*étrangle* en un point, puis se rompt et forme un arc, constituant ainsi un véritable interrupteur automatique de courant.

c'est-à-dire avec l'intensité du courant. Celle-ci, qui devrait élever la température, produit donc à partir d'une certaine limite un effet qui s'oppose à cette augmentation de degrés en donnant naissance à des actions gênantes pour le bon fonctionnement des fours.

Si l'on considère un conducteur liquide placé dans une rigole ouverte et traversé dans toute sa longueur par un courant électrique, il s'échauffe de plus en plus, comme on sait, au fur et à mesure qu'on augmente la densité du courant. Si l'on pousse cette densité au delà d'une certaine limite, on voit la section du conducteur liquide subir une diminution très nette, comme sous l'influence d'une force considérable. S'il se trouve un endroit où la rigole soit particulièrement obstruée, un point où, pour une raison quelconque, la section soit déjà préalablement réduite, le phénomène tendra à se manifester sous forme de pincement, d'étranglement ou de serrage.

La figure 11 représente le schéma de l'effet résultant de cette action ; E, E′ sont les électrodes froides du four ; C, la colonne de liquide (acier) formant résistance et *p* la dépression correspondant à une section étranglée. Des deux côtés de cette dépression, le liquide s'élève de telle sorte que la coupe longitudinale de l'ensemble a en ce point l'aspect d'un V ; *aa′* et *bb′* représentent le niveau normal et la surface du bain avant et après l'apparition du phénomène de pincement. Cette position du liquide paraît être un état stable et, bien que lisses, les surfaces inclinées donnent l'impression que le bain est le siège d'une agitation importante ; on le dirait soumis en permanence à un double mouvement de chute et de rapide soulèvement.

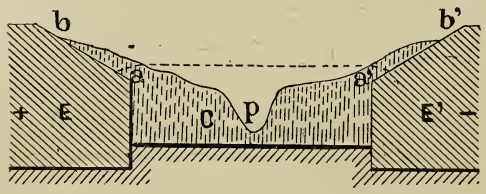


Fig. 11. — Phénomène de « pincement » dans les fours à résistance.

Lorsque ce régime est établi, si l'on augmente la densité de courant la dépression s'accentue et finit par attendre le fond de la rigole. A ce moment, le circuit se rompt, les deux portions du liquide retombent et rétablissent le courant, se séparent de nouveau

brusquement, et ainsi de suite. Si l'on ne s'arrange pas de façon que le niveau primitif soit atteint, il finit par se produire un refroidissement tel que la masse peut se solidifier, d'où la difficulté de procéder à une nouvelle mise en marche.

Il y a donc là un facteur important à faire entrer en ligne de compte quand on établit un projet de four à résistance de ce genre puisque le phénomène en question limite pratiquement l'intensité du courant, c'est-à-dire la température, dans le bain liquide. Certaines précautions permettent cependant de retarder, et même parfois de supprimer ce phénomène. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on utilise un canal à section très régulière. Dans ce but, on emploie un fondant aussi fluide que possible pour dissoudre ou entraîner les corps étrangers solides dont la présence aide au pincement. Le mieux est de disposer le canal de façon que sa largeur et sa profondeur soient assez fortes, mais sa longueur plutôt faible. On est en somme conduit à éviter les fours de petite capacité et à employer des courants intenses à bas voltage.

D'après C. Hering, qui a étudié ce phénomène en détails, on peut se donner une idée des forces mises en jeu lors de sa production par l'exemple suivant : dans du fer en fusion, la dépression a atteint, au cours d'opérations, 152 millimètres en contrebas du niveau normal, produisant ainsi une rupture complète de la masse, suivie d'un refroidissement et d'une solidification de celle-ci qui nécessita le démontage du four.

L'origine de ce phénomène semble devoir être attribuée à l'action des lignes de force magnétiques que le passage du courant crée tout autour du conducteur ; ces lignes, qui sont circulaires pour un conducteur cylindrique, tendent à se contracter comme une bague de caoutchouc distendue, exerçant sur le conducteur une pression de la périphérie vers le centre, analogue à celle de ladite bague de caoutchouc sur l'objet qu'elle embrasse. Cette sorte d'étranglement du conducteur par les lignes de force, pour une même intensité de courant, est d'autant plus énergique que le conducteur a une faible section. Par conséquent, si dans le bain fondu supposé uniforme, une cause accidentelle vient momentanément diminuer sa section en un point quelconque de la longueur, la contraction de section ainsi amorcée s'accentuera jusqu'à ce que

les forces hydrostatiques fassent équilibre à celles provoquant la dénivellation. Comme le montre la figure 11, le liquide chassé de la zone contractée *p* se trouve refoulé de part et d'autre, vers *b* et *b'*, dans le reste du canal qui le contient [1].

Hering a utilisé ces actions électromagnétiques pour la construction d'un four à résistance dans lequel elles contribuent à la circulation du métal fondu. Ce four (*fig.* 12 et 13) comprend deux canaux dans lesquels aboutissent les électrodes *e*, *e'*. La chaleur dégagée est ainsi produite très rapidement dans une partie du liquide seulement et circule ensuite dans le reste du liquide. Par suite, le courant peut être rendu beaucoup moins intense et demeure indépendant de la profondeur du bain; en fait, on peut lui donner une valeur à peu près constante. Grâce à l'emplacement des électrodes *e*, *e'*, la matière échauffée renfermée dans les tubes qui les prolongent est rapidement projetée dans la partie supérieure du bain et, quand la hauteur de celui-ci est bien réglée, l'opération s'effectue sans bruit; s'il n'y a pas assez de métal, un ronflement sourd se produit, et des particules de matières légères sont entraînées dans les tubes des électrodes.

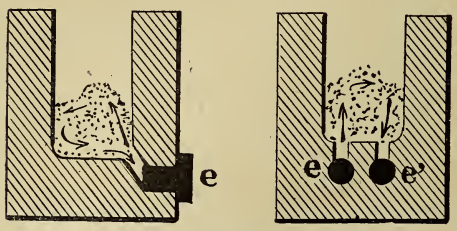
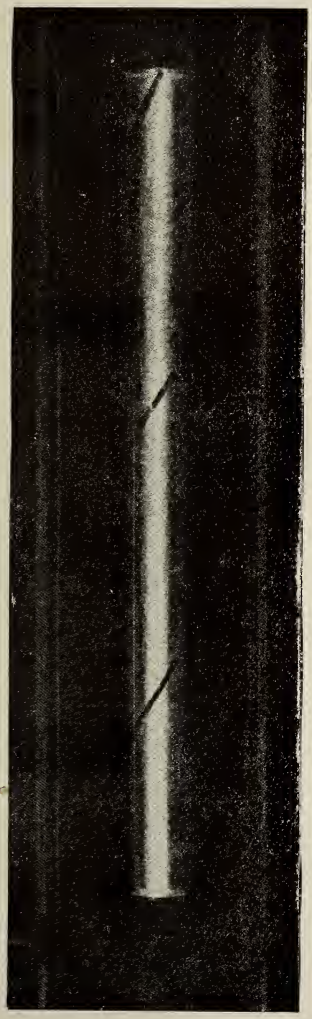


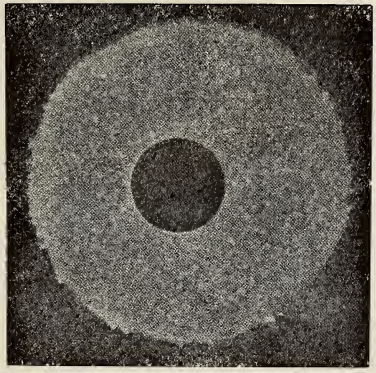
Fig. 12 et 13. — Four à agitation électromagnétique, système Hering (coupes transversale et longitudinale).

Dans ce four bien conduit, la circulation est rapide et la chaleur répartie uniformément; ces résultats sont produits, non par la conduction, mais mécaniquement, et, comme on le voit, par un dispositif simple. La circulation du bain fondu de bas en haut présente plusieurs avantages et entre autres celui de faciliter les dégagements des gaz et impuretés; elle permet en outre, dans le

[1] Ce phénomène ne doit pas être confondu avec celui observé dans les fours à induction et résultant de la tendance que possède tout conducteur flexible traversé par un courant à embrasser une surface maximum et à prendre une forme circulaire : le liquide semble soumis à l'action d'une force centrifuge dont l'effet est parfois assez fort pour que le métal refoulé contre les parois du canal laisse apercevoir une partie du fond du récipient.



2. Arc électrique hélicoïdal (four Schönherr).



1. Arc électrique rotatif produit entre deux électrodes conaxiales et avec champ magnétique (fours Ferrandi, Moscicki, etc.). Ce genre d'arc peut jaillir aussi bien verticalement qu'horizontalement, suivant la disposition des électrodes et du champ.

3. Arc dit en fleur de lys (four Rennerfeld).

cas de l'acier, par exemple, d'aider à la production des réactions entre le laitier et le métal; il faut en effet que la surface de contact soit portée à une température suffisante, ce qui est obtenu bien plus aisément lorsque la chaleur est transmise du métal, bon conducteur, au laitier (cas du four Hering) que lorsque l'inverse a lieu, comme dans les fours à arc ou à résistance chauffant par radiation. Le rendement en bénéficie d'autant plus que la possibilité de rendre le foyer hémisphérique réduit au minimum les pertes au travers des parois et que l'emploi d'électrodes fixes établies dans les conditions indiquées est peu coûteux. Aussi cet appareil a-t-il reçu de nombreuses applications dans l'industrie, tant comme simple four de fusion que comme appareil de réduction et d'affinage.

§ III. — FOURS A INDUCTION

Généralités. — Ces fours, dont l'emploi industriel ne remonte guère à plus d'une quinzaine d'années, sont de véritables transformateurs à courants alternatifs dans lesquels le circuit secondaire consiste en une spire unique, fermée sur elle-même en court-circuit. Cette spire est formée par le bain métallique que l'on veut traiter dans le four. On travaille avec des courants tels que l'intensité obtenue dans ce bain y produise un échauffement suffisant pour le maintenir à l'état liquide. L'isolement habituel du bobinage est remplacé ici par la matière réfractaire formant le creuset. Les fours à induction sont donc, en somme, de véritables fours à résistance chauffés par induction au lieu d'être chauffés directement.

Les figures 14 et 15 représentent les éléments essentiels d'un four à induction : N est le noyau du transformateur ainsi constitué ; il est en tôle de fer feuilletée; A est la bobine primaire reliée au circuit extérieur d'alimentation; B le creuset annulaire, réfractaire, recevant la matière à traiter *c* constituant le circuit secondaire. Le passage du courant électrique dans la bobine primaire A provoque dans l'anneau de fer doux N un flux magnétique d'intensité et de direction continuellement changeantes. Ces variations de flux produisent à leur tour dans le circuit secondaire, constitué

par l'anneau de métal fondu *c*, des courants induits alternatifs. Ces courants atteignent une très forte intensité (plus de 10.000 ampères) sous une très faible tension (quelques dizaines de volts). Le circuit secondaire étant constitué par une seule spire, l'intensité y est à peu près égale à celle du circuit primaire multipliée par le nombre de spires de la bobine inductrice primaire. On peut donc alimenter les fours à induction avec du courant alternatif à haute tension, ce qui réalise une économie sur les conducteurs employés et sur les pertes d'énergie produites dans ces conducteurs.

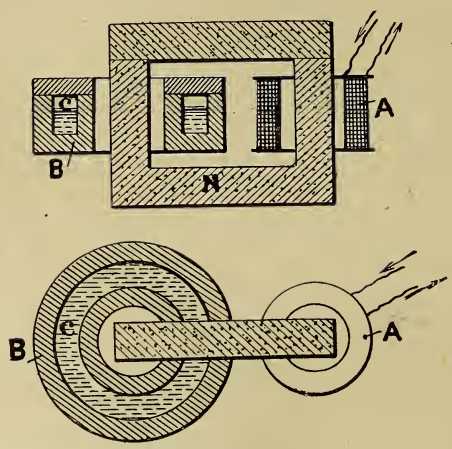


Fig. 14 et 15. — Coupes verticale et horizontale d'un four à induction.

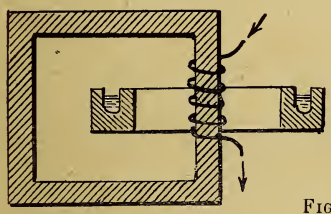
Au point de vue de la bonne utilisation de l'énergie, c'est-à-dire du rendement, le four à induction est un appareil fort bien compris et précieux lorsqu'on a en vue une fusion simple telle qu'on la pratique dans les fours à creusets ordinaires; en effet, la transformation d'énergie électrique en énergie thermique s'y fait au sein même du milieu à chauffer.

Quand le creuset annulaire B est vide, le four fonctionne comme un transformateur à circuit secondaire ouvert; il n'absorbe que du courant magnétisant, et les pertes dans le noyau magnétique N et le circuit inducteur A sont faibles. Le chauffage de la matière du creuset ne se produit pas, puisqu'il est en matière isolante, en pisé de magnésie généralement, et que la chaleur ne peut se dégager que dans le métal à chauffer *c*. Aussi, pour mettre l'appareil en marche, doit-on introduire d'abord dans le creuset B un peu de la matière à fondre de façon à en constituer un anneau métallique fermé : on emploie généralement, dans le cas de l'acier, une certaine quantité de métal liquide (amorçage à chaud) ou un simple

anneau métallique soudé (amorçage à froid). L'emploi de riblons en simple contact les uns avec les autres convient mal à cause de la trop forte résistance électrique offerte ainsi au passage du courant.

Comme on ne dispose pas toujours de métal fondu pour l'amorçage, on peut laisser dans le four, à la fin de chaque opération, avant la coulée, une certaine quantité de métal destiné à la mise en marche de la charge suivante.

Principaux dispositifs. — Les figures 16 à 18 représentent les



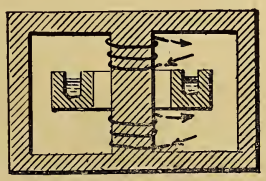
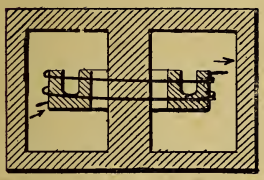


Fig. 16 à 18. — Principaux modes d'enroulement du circuit primaire dans les fours à induction.



trois modes d'enroulement les plus simples du circuit primaire dans ce genre de fours. On peut utiliser une ou plusieurs bobines et placer le creuset annulaire de façons fort diverses par rapport au noyau.

La figure 19 concerne un four à induction à *enroulement compensateur*. Il comporte un noyau de fer N dont une des deux branches verticales est entourée de la bobine primaire P. L'autre branche est entourée du bain de métal B formant le circuit secondaire. En outre, les deux branches sont recouvertes d'une sorte de manteau de cuivre *m* constituant un enroulement compensateur ayant pour but et pour effet de combattre la dispersion magnétique.

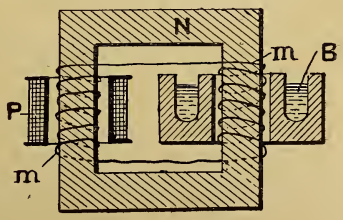


Fig. 19. — Four à induction à enroulement compensateur.

Dans le four représenté par la figure 20, on atténue la déperdition des lignes de force en donnant aux bobines primaires une disposition telle que les ampères-tours ne soient pas concentrés dans la même bobine. Dans ce but, on emploie quatre bobines a et a', dont deux a entourent en haut et deux a' en bas le noyau N. Le secondaire est, comme toujours, constitué par le bain de métal BB′ renfermé dans un creuset ménagé entre les bobines inductrices primaires a, a'. D'après la théorie, les pertes magnétiques, avec ce dispositif, sont quatre fois moindres que dans les fours à induction à une seule bobine. Les bobines inférieures a' sont refroidies par une circulation d'air dans des canaux ménagés dans la maçonnerie du four. Ce refroidissement, en diminuant la résistance électrique des bobines, augmente l'intensité du courant et, par suite, la puissance du four. Comme le travail pourrait être rendu difficile par la présence des bobines supérieures a, on les dispose de façon à ce qu'elles ne recouvrent pas la partie médiane du bain B.

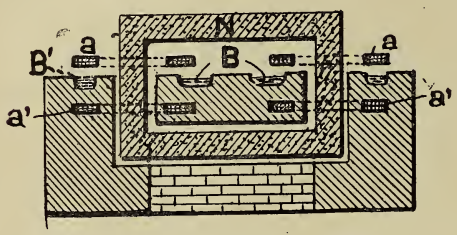


Fig. 20. — Four à induction à quatre bobines primaires.

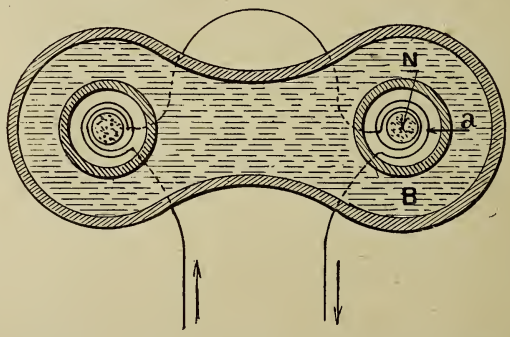


Fig. 21. — Coupe schématique d'un four à induction à double canal secondaire.

Dans le four Hiorth, dont il est question plus loin (v. chap. VI, p. 330), le primaire consiste aussi (*fig.* 21) en quatre bobines a montées en série et entourant le noyau magnétique N au-dessus et au-dessous du bain B. Celui-ci forme double-canal et a grossière-

ment la forme d'un ∞ ; il entoure les bobines, contrairement aux dispositifs précédents. Les bobines inférieures sont formées de tuyaux de cuivre refroidis par une circulation d'eau et sont enrobées dans un garnissage en magnésie à 40 centimètres environ au-dessous du canal B. Les bobines supérieures sont faites de barres de cuivre enroulées en spirale. Ce four est spécialement destiné à la fabrication de l'acier.

Dans certains fours à induction, au lieu d'utiliser pour l'alimentation du primaire un courant alternatif simple, on emploie des courants polyphasés, tri ou biphasés. Dans plusieurs fours industriels du type Kjellin, on a cherché à se servir de ces divers courants en prenant un bain annulaire pour chaque phase, mais comme la perte par rayonnement de chaleur est très élevée (environ 16,5 kilowatts par mètre carré de surface de bain), ces essais n'ont abouti à aucun résultat pratique et on a dû, pour utiliser les courants polyphasés, les transformer en courant monophasé à l'aide de moteurs générateurs appropriés. Il en résulte une élévation considérable des frais d'installation.

S'il s'agit de courants triphasés, on peut d'abord les transformer à la manière habituelle en courants diphasés, puis on envoie ces courants diphasés dans les deux bobines d'un transformateur double (*fig.* 22), dont le noyau central est au milieu de l'anneau de fusion. Autour des noyaux extrêmes un enroulement secondaire produit un courant qui traverse la bobine du noyau central. La figure 22 montre la disposition employée. Les conducteurs *c* amènent les deux courants diphasés dans les deux enroulements primaires *m* autour des branches extrêmes du noyau. Autour de *m* sont placés deux enroulements secondaires auxiliaires *p*. Un troisième enroulement *s* est placé autour du noyau central. Ces trois enroulements sont connectés, et le rap-

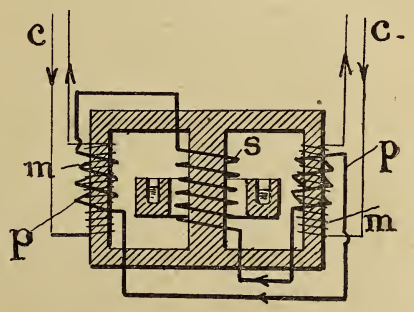


Fig. 22. — Four à induction monophasé branché sur circuit diphasé.

port entre les nombres de spires des bobines p réunies et celui de la bobine s doit être égal à $\sqrt{2}$.

Par cette disposition, presque toute l'énergie reçue sous forme de courants diphasés est utilisée comme courant monophasé dans le four et la différence de phase est tout à fait minime contrairement à la disposition sans enroulement auxiliaire.

Le flux de force magnétique produit par les deux enroulements primaires et qui traverse la branche médiane du transformateur est annulé dans cette partie par la réaction du courant secondaire induit dans la chambre à fusion. Dans les enroulements auxiliaires sont également induits des courants qui, traversant l'enroulement s, renforcent le champ magnétique dans le noyau central. De cette manière, il est ainsi possible d'utiliser directement dans un même four des courants diphasés comme courant monophasé sans qu'il en résulte une différence de phase préjudiciable et sans rendre inutile une grande partie de l'énergie dont on dispose.

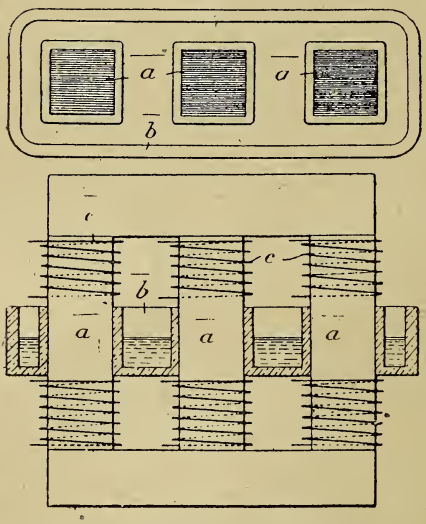


Fig. 23 et 24. — Four à induction triphasé : (coupes horizontale et verticale).

Les figures 23 et 24 concernent un four triphasé à trois enroulements primaires et un seul bain. Les barreaux verticaux a passent à travers le creuset b et le courant induit multiphasé agit sur le même liquide. Pour réduire les pertes magnétiques, les circuits magnétiques, au lieu de passer séparément à travers le bain, sont en partie confondus de telle sorte qu'un ou plusieurs membres sont communs à plusieurs circuits magnétiques.

Le four Saladin-Schneider (*fig.* 25) facilite la circulation du métal fondu en donnant au creuset la forme d'un récipient à

canal. Ce canal comprend deux branches C entourées du noyau N dont les bobines *a*, *a'*, *a''*, constituent l'enroulement primaire. De même que dans un réservoir d'eau non chauffé directement, l'eau peut être maintenue à une température élevée par un tube de circulation chauffé, de même dans un four électrique la matière contenue dans le récipient M peut être maintenue à l'état fondu si l'on porte à une température suffisante le métal renfermé dans les canaux C. Au début, le métal fond dans ces derniers puis, par conduction, dans le récipient M. La chaleur de C se transmet ensuite à M par la circulation du métal résultant des différences de température entre le canal et le récipient. Ce dispositif, très ingénieux, permet de fabriquer de l'acier de très bonne qualité et d'effectuer dans le creuset M toutes les additions nécessaires à l'obtention du produit final.

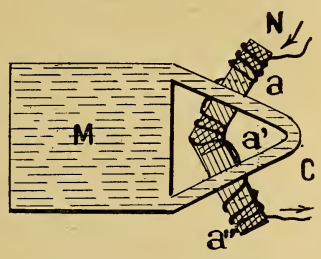


Fig. 25. — Four à induction à canaux de chauffage.

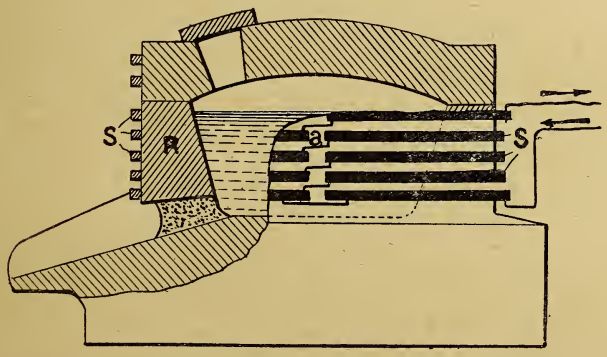


Fig. 26. — Four à induction utilisant des courants à haute fréquence.

La figure 26 représente un four Schneider utilisant des courants à haute fréquence. La théorie des phénomènes d'induction montre en effet que les courants induits sont d'autant plus efficaces pour échauffer une masse considérée que la fréquence du courant

alternatif employé est plus grande et que la forme de la masse à échauffer se rapproche davantage de celle d'un cylindre de grand diamètre et de faible hauteur. Ces principes peuvent être aisément appliqués au four à induction et sous une forme très simple. On se sert des spires mêmes S du solénoïde inducteur à haute fréquence pour constituer l'armature du récipient de fusion R. Ce solénoïde S est composé d'un certain nombre d'anneaux en cuivre rouge non fermés sur eux-mêmes et serrés contre la maçonnerie réfractaire du four à l'aide de joints isolants. Pour former le solénoïde, on relie électriquement, à l'aide de raccords *a*, les extrémités de deux anneaux successifs. Mais, au lieu de spires formées d'anneaux parallèles, on peut employer aussi bien un frettage constitué par une hélice continue dont les deux extrémités sont assujetties à des points fixes et reliées aux pôles de la source d'énergie électrique.

Avantages des fours à induction. — Les fours à induction présentent sur les fours à arc et à résistance l'avantage de supprimer tous les ennuis dus à la rupture des électrodes et à l'incertitude dans la carburation qui en résulte. En outre, ils évitent, dans le bain, les points où la température est excessive, comme l'acier au contact de l'arc.

Un reproche qu'on fait aux fours à induction est qu'ils n'arrivent pas à fondre complètement leur laitier; la chaleur s'y produit dans le métal, qui doit à son tour échauffer le laitier; il en résulte que celui-ci est toujours moins chaud que le bain de métal au lieu de l'être davantage. Le décrassage est difficile dans les fours à induction dont le canal est très étroit, ce qui rend certains de ces appareils assez impropres à l'épuration. Le prix d'installation de ces fours et les dépenses d'entretien sont assez élevées; par contre la consommation d'énergie et la surveillance sont moindres qu'avec les fours à arc.

Dans les fours à induction, un phénomène important produit au cours du travail est le mouvement rapide de rotation du métal fondu sous l'influence du courant. Le rôle de ce mouvement dans la séparation des matières en suspension du laitier d'avec le métal fondu dépend, sans doute, de la fluidité plus ou moins grande de

ces matières. Si elles sont sèches, c'est-à-dire non visqueuses, et sans cohésion, leur séparation se produit en leur permettant d'arriver lentement à surnager le bain métallique sous la simple action de la pesanteur ; mais cette séparation lente est forcément gênée par le mouvement du métal s'il est trop rapide. Cette action est analogue à celle produite au sein d'un liquide quelconque renfermant des poussières et qu'on agite d'une façon continue. Lorsque, par contre, la matière en suspension peut s'agglutiner, le mouvement favorise, au lieu de l'entraver, sa séparation du bain de métal en l'aidant à s'agglomérer, de même que dans un corps gras le barattage hâte l'isolement à sa surface des particules réunies par son action. On peut arriver à ce résultat, dans les fours à induction, en donnant à la matière en suspension une composition telle qu'elle s'agglutine aisément; la circulation du métal aide alors à l'agglomération des particules et les porte à la surface du bain ; on peut aussi laisser le four au repos à la fin de l'opération afin de permettre à ces mêmes particules agglomérées de s'élever à la surface du métal.

Inconvénients. — Par leur principe même, les fours à induction sont sujets à des pertes plus ou moins importantes qui absorbent ainsi en pure perte une fraction variable d'énergie. Ces pertes tiennent d'abord aux *courants induits proprement dits ;* ces derniers se développent dans les circuits parallèles au circuit principal entièrement fermés sur eux-mêmes ; dans les fours à induction, ces courants se forment principalement dans les pièces métalliques entourant le bain, les masses d'acier plus ou moins importantes constituant le four lui-même et les supports, etc. Il faut ensuite signaler les *courants de Foucault*, qui résultent, comme on le sait, des courants induits produits dans les masses métalliques placées dans le voisinage des conducteurs traversés par des courants alternatifs; ils sont surtout à redouter dans les pièces massives en substances magnétiques qui se trouvent soumises à un champ magnétique alternatif produit par le courant électrique. C'est le cas des anneaux massifs de fonte et d'acier à travers lesquels passe l'un ou l'autre des conducteurs du four, comme cela a lieu pour la plupart des boîtes de refroidissement des bobines primaires. On

sait qu'on combat ces courants en remplaçant les masses métalliques par des empilages de tôles très minces soigneusement isolées les unes des autres. Il faut enfin signaler les pertes dues à l'*aimantation alternative* provenant de circuits magnétiques formés autour de l'un des conducteurs ; cette aimantation alternative exige une certaine quantité d'énergie absorbée et dissipée par l'hytérésis du circuit magnétique.

Caractéristiques d'un four à induction. — Les deux principales caractéristiques d'un four à induction sont le *facteur de puissance* et l'*énergie* nécessaire pour porter la charge à la température voulue.

Le *facteur de puissance* dépend surtout de la disposition du four et de la périodicité du courant fourni. A une résistance donnée du bain correspond une intensité bien déterminée pour porter le bain, c'est-à-dire la charge, à la température voulue. Or cette intensité est égale à l'ampèrage du circuit primaire multiplié par le nombre de tours. Le voltage doit être suffisant pour vaincre d'une part la résistance ohmique et, d'autre part, la résistance d'induction. Ces deux éléments déterminent le facteur de puissance du four.

Avec une inductance donnée, le facteur de puissance croît avec la résistance ; avec une résistance donnée, il décroît tandis que l'inductance augmente.

La *résistance* totale comprend : 1° la résistance primaire ; 2° la perte dans le circuit de fer, qui est très faible ; 3° la résistance secondaire ou résistance du bain de métal, qui est la résistance utile ; cette dernière dépend surtout des dimensions du bain ; elle est proportionnelle à sa longueur et inversement proportionnelle à sa section.

La période étant donnée, l'*inductance* dépend de deux facteurs : 1° de la résistance magnétique ou réluctance du noyau métallique ; 2° de la perte magnétique entre le circuit primaire (inducteur) et le circuit secondaire (bain). La *réluctance* peut être négligée, le flux magnétique étant très petit quand le four n'est pas chargé. La *perte magnétique* entre les deux circuits dépend du flux total qui s'échappe dans l'espace annulaire qui les sépare ; si le diamètre

total du bain et du circuit primaire reste le même, le flux est pratiquement proportionnel à la surface totale de l'espace compris entre le circuit et le bain; si la distance entre ces deux parties du four est faible, le flux est proportionnel au périmètre du bain. Par suite, l'inductance croît avec le diamètre du circuit primaire. Si, en même temps, on augmente l'épaisseur de la couronne formée par le bain, l'inductance est légèrement réduite.

En somme, l'inductance est proportionnelle à la périodicité et peut être diminuée en employant du courant alternatif à faible période.

Calcul d'un four à induction. — Bien que constituant un transformateur fermé, le calcul d'un four à induction ne s'effectue pas de la même façon que celui d'un transformateur ordinaire. Les principaux éléments à connaître sont le *diamètre du creuset*, la *puissance* nécessaire pour l'alimentation du four, le nombre de spires ou plutôt d'*ampère-tours*, la section du *noyau* inducteur. Ces divers éléments peuvent être aisément déterminés par les formules de Louis que nous donnons ci-après :

a) Pour déterminer le *diamètre du creuset*, c'est-à-dire la capacité utile du four, il faut admettre un creuset à section circulaire. Comme cette section n'est pas facilement réalisable en pratique, on la remplace par une section ayant la forme cylindrique ou cylindro-conique (*fig.* 27 et 28). Pour calculer le diamètre moyen du creuset annulaire correspondant, on suppose le métal à fondre réparti dans le creuset suivant un anneau de section carrée tel qu'on ait, entre le côté C de cette section fictive et le diamètre moyen D, en mètres, du creuset, la relation suivante :

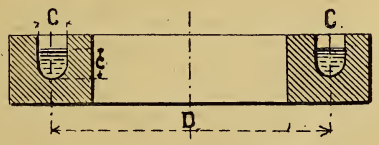


Fig. 27. — Calcul des éléments d'un four à induction.

$$C = \frac{D}{10} \quad \text{ou} \quad \frac{D}{8}. \tag{1}$$

Si l'on appelle P la capacité totale du four en tonnes, *d* la den-

sité du métal traité, on a, en prenant $C = \frac{D}{10}$ dans la formule (1) :

$$D = \sqrt{\frac{100P}{\pi d}}. \tag{2}$$

b) Pour déterminer la *puissance du four*, il faut connaître la rapidité avec laquelle on veut faire les coulées et la quantité, c'est-

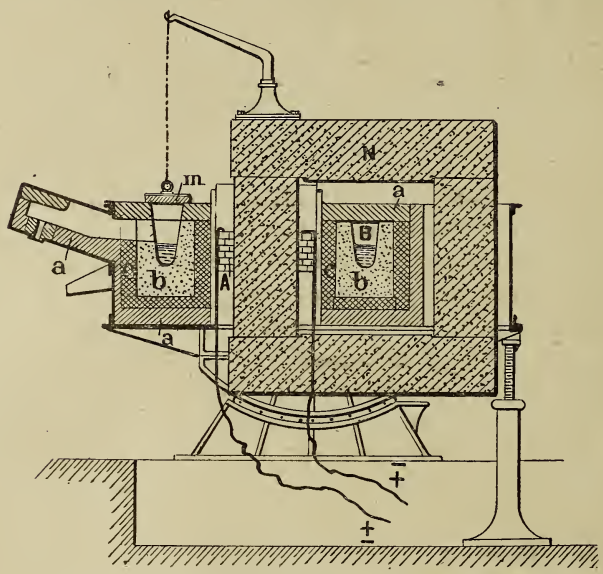


Fig. 28. — Coupe verticale d'un four à induction type.

a, briques réfractaires. — *b*, pisé de magnésie. — *c*, pièces moulées de magnésie, de silice ou de chromite. — *m*, couvercle du creuset. — N, noyau. — A, bobine primaire. — B, bain de métal fondu.

à-dire le poids de métal à produire par coulée. Généralement c'est le poids qui constitue la donnée fondamentale du problème. La puissance du four découle, dans ces conditions, du temps séparant les coulées consécutives. Appelons t le nombre d'heures correspondant à ce temps, M le poids de chaque coulée en tonnes, k le nombre de kilowatts-heure nécessaires à la production d'une tonne de métal et W la puissance du four cherchée, en kilowatts. On a :

$$W = \frac{Mk}{t}. \tag{3}$$

c) Le calcul de l'inducteur concerne surtout la détermination de la *section utile du noyau feuilleté*, en décimètres carrés. Il nécessite la connaissance du facteur de puissance, qui tient compte du décalage pour la détermination de la force électromotrice, en volts efficaces, du circuit secondaire. En prenant, pour ce facteur de puissance, un chiffre compris entre 0,7 et 0,75, on est très rapproché de la vérité pour les cas habituels. En appelant S la section utile, en décimètres carrés, du noyau, ω la fréquence du courant admise, en périodes par seconde, B l'induction maxima admise, en gauss et E la force électromotrice induite dans le bain, en volts efficaces, on a la formule :

$$S = \frac{25 \times 10.000}{1,1 \times 0,7} \times \frac{E}{\omega B} = 325.000 \times \frac{E}{\omega B}. \tag{4}$$

Le nombre de spires primaires se détermine par la relation classique :

$$n = \frac{E_1 \cos \varphi}{E_2}. \tag{5}$$

Appliquons ces formules au calcul d'un four à induction devant produire 5.000 kilogrammes d'acier par 24 heures, les coulées s'effectuant toutes les six heures et l'alimentation du four se faisant à l'aide de riblons solides; la tension du circuit primaire est de 1.200 volts.

En admettant que l'on coule à chaque opération les deux tiers du contenu du creuset, la *capacité totale* du creuset sera, d'après la formule (1), de 1.875 kilogrammes ; le *diamètre*, d'après la formule (2), sera de 2 mètres au maximum, en prenant 7,5 pour la densité de l'acier liquide. La *puissance normale* du four, d'après la formule (3), aura pour valeur :

$$W = \frac{1.350}{6} = 225 \text{ kilowatts.}$$

La section du métal, en pleine charge, est de 20×20 ou 400 centimètres carrés et la longueur moyenne du circuit de 628 centimètres.

La résistivité de l'acier, à 1.500° environ, est de 180 microhms-

centimètre, ce qui donne 0,000 28 ohm pour la résistance du circuit secondaire, c'est-à-dire du bain. La force électromotrice induite dans ce circuit est ainsi de $7^{v},95$. La force électromotrice par spire du bobinage primaire est de 12 volts environ, et comme on dispose aux bornes du primaire de 1.200 volts, on devra avoir 105 spires environ. La *section utile* du noyau, en prenant 15 comme valeur de la fréquence et 8.000 gauss comme induction maxima, sera, d'après la formule (4) :

$$S = \frac{325.000 \times 7,95}{15 \times 8.000} = 21^{dm2},5 \text{ utiles.}$$

Comme le four absorbe 225 kilowatts, ou 320 en tenant compte du décalage, l'intensité de courant primaire sera :

$$\text{Intensité} = \frac{320.000}{1.200} = 265 \text{ ampères.}$$

Ces données s'appliquent, bien entendu, à un four à induction de construction simple tel que celui représenté par la figure 28 qui montre en même temps le garnissage et les détails d'exécution (maçonnerie, etc.). Les calculs varient avec la forme exacte des appareils et le genre de courant employé, mais le principe reste le même.

§ IV. — TYPES DIVERS DE FOURS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS

Fours de fusion. — Ces appareils sont assez répandus dans l'industrie sous des formes très diverses. Pour ce genre d'opérations, un four ne doit pas, en général, être construit plus grand que sa production ne l'indique ; cela évite des pertes de chaleur, qui se traduisent par une dépense supplémentaire d'énergie électrique. Dans les procédés de fusion rapide, on emploie des fours de faible capacité qui répartissent mieux la charge sur les génératrices.

Toutes choses égales, en effet, l'emploi de petits fours à fusion rapide entraîne proportionnellement une moindre perte d'électri-

cité par rayonnement, celui-ci étant presque constant pour des appareils de dimensions différentes. Une opération effectuée en une heure entraîne donc quatre fois moins de pertes que celle qui a exigé quatre heures dans un four à marche lente.

Au point de vue économique, il serait évidemment préférable d'avoir une marche constante de l'appareil, car cela permet la coulée immédiate ; mais le travail d'une fonderie peut être organisé très aisément de manière à ne pas employer l'énergie électrique au moment où les machines requièrent la plus grande consommation de force, ce qui coïncide souvent avec la fin de la journée.

Un four électrique pour fonderie doit être assez petit et transportable; son emploi permet donc d'améliorer la disposition ordinaire des ateliers. La disposition théorique idéale pour une installation où le travail est régulier est un four contenant exactement le poids du métal à couler dans le châssis. Pendant le transport de l'appareil vers un autre châssis une nouvelle fusion peut s'opérer. Pour de petites fonderies de laiton, le four doit être facilement maniable et pouvoir basculer lors de la coulée.

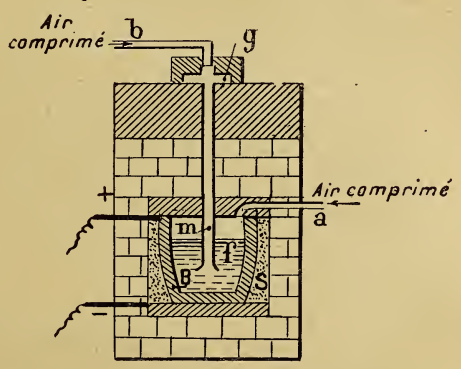


Fig. 29. — Four électrique de fusion pour pièces moulées.

Le four représenté par la figure 29 est destiné plus spécialement à la fusion des métaux et alliages aisément fusibles et aux moulages mécaniques. Le procédé le plus généralement employé pour ce dernier travail consiste à refouler le métal fondu dans le moule et à le comprimer jusqu'à ce qu'il soit complètement solidifié ; le moule est alors ouvert et la pièce retirée. Les alliages utilisés dans ce genre de fabrication sont le plus souvent composés de zinc, étain, plomb et antimoine, métaux auxquels s'ajoutent quelquefois le cuivre et l'aluminium. Ils doivent fondre à des températures assez basses pour ne pas altérer

le moule dans lequel ils sont introduits, soit entre 260° et 500° environ.

La réussite des pièces fondues dépend en grande partie de la machine employée. Dans le four représenté par la figure 29, le métal fondu *f* se trouve dans le creuset B chauffé extérieurement par un fil électrique à grande résistance ou de la grenaille de charbon S qui l'entoure. De l'air comprimé est envoyé dans la partie supérieure du creuset par le tube *a* ; il oblige le métal fondu *f* à s'élever dans le tube *m* et à pénétrer ainsi dans le moule *g*. Lorsqu'il a rempli ce dernier, un tiroir mû par un piston à air vient fermer la communication entre *g* et le tube *m*. Un piston plongeur, mû également par l'air comprimé arrivant par le tube *b*, refoule alors le métal dans le moule, le comprime pendant sa solidification, et l'oblige à remplir complètement toutes les cavités du moule.

Fours rotatifs. — Les fours rotatifs sont encore peu employés à cause des difficultés créées par les contacts des électrodes avec les pôles fixes amenant le courant. Le four Igewski, destiné à la fusion des métaux et spécialement du fer, donne cependant de bons résultats et permet d'utiliser des courants d'une tension relativement élevée. Il consiste essentiellement (*fig.* 30) en un tambour en fonte M mobile sur son axe horizontal et faisant 20 tours par minute. Le revêtement intérieur est en matière réfractaire ; il comporte vingt-quatre électrodes *b* en tôle insérées dans le revêtement *a* et recourbées à leur extrémité extérieure ; on obtient ainsi une sorte de collecteur sur lequel glissent les balais *e* amenant le courant. On peut employer du courant triphasé ou du courant continu sous 200 ou 250 volts.

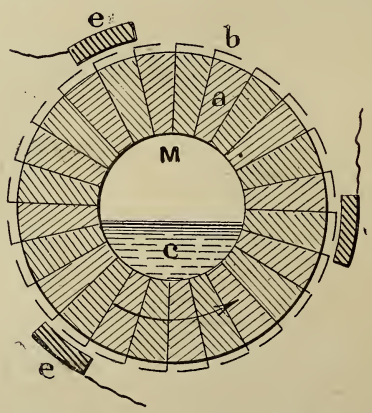
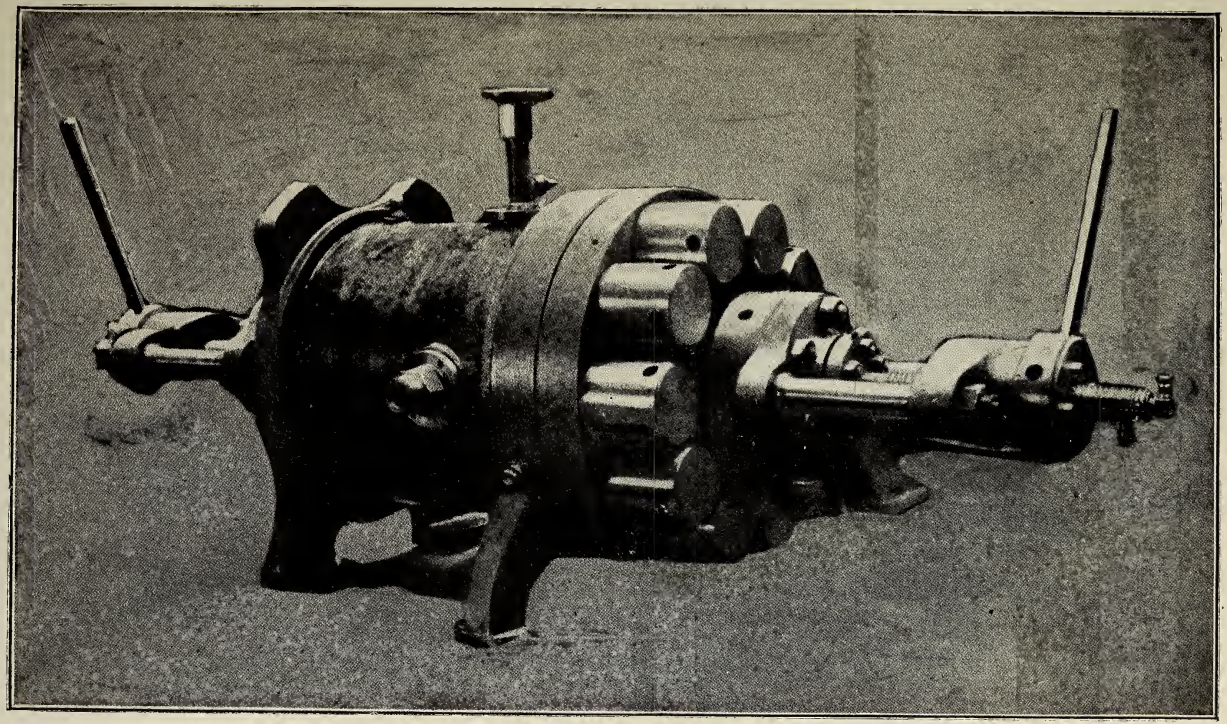


Fig. 30. — Four rotatif Igewski.

Pour mettre le four en marche, il faut d'abord l'échauffer au



Four électrique à haute pression, système Petavel.

moyen d'un brûleur ; on y introduit ensuite du carbonate de soude, puis on fait passer le courant au travers de la matière échauffée qu'il s'agit de traiter ; lorsque cette dernière commence à atteindre la température du rouge vif, on complète la charge de métal.

Afin d'empêcher la production d'étincelles, on a eu soin de diviser en trois sections les extrémités recourbées des électrodes sur lesquelles appuient les balais, en reliant ces sections par des résistances ; en outre, on a inséré des résistances dans les balais eux-mêmes.

Au premier abord, il semble que les électrodes *e*, qui sont en fer, puissent difficilement fonctionner sans fondre alors que le métal fond à l'intérieur de l'appareil ; ce ne sont cependant que leurs extrémités qui entrent en fusion, car la chaleur ne se développe qu'à la surface intérieure du four ; les scories et les gouttelettes de métal qui se trouvent dans les fentes où aboutissent les électrodes développent en effet très peu de chaleur.

Fours à capacités multiples. — Ce genre de fours, dû à l'ingénieur Keller, se compose de capacités, généralement au nombre de quatre, réunies à un creuset central commun alimenté par les matières fondues provenant des réactions qui s'effectuent dans chacune des capacités. Ce creuset central est généralement disposé au-dessous du plan de fusion des matières et de telle façon que le courant électrique puisse, à un moment donné, se fermer à travers la masse liquide qu'il renferme.

Comme on le voit sur les figures 31 et 32, le courant entre et sort respectivement dans chaque capacité par les électrodes verticales *a* et *b*. Mais, dans un tel système, le circuit électrique se trouverait interrompu au moment de la coulée si l'on s'en tenait à cette disposition, puisque ce sont les matières elles-mêmes qui servent de conducteur en reliant les capacités du four à l'entrée et à la sortie du courant.

Un dispositif très simple permet de remédier à cet inconvénient : il consiste à réunir les capacités de polarité différente par des conducteurs électriques ; les soles de chacune d'elles sont constituées par un ensemble conducteur mis en communication avec des barres

de cuivre. En cours d'opération, le courant électrique passe par les deux électrodes et le bain métallique fondu; mais au moment de la coulée, l'intensité du courant circulant dans la masse en fusion qui se trouve dans les canaux *f*, *f* réunissant les capacités *c*, *c* et dans le creuset central *d*, diminue et tend même à devenir nulle au fur et à mesure que le liquide s'écoule au dehors; mais, grâce au dispositif adopté, ce courant peut passer par les soles et les canalisations *e*, et cela en raison directe de la diminution de l'intensité du courant à travers la masse en fusion réunissant les capacités.

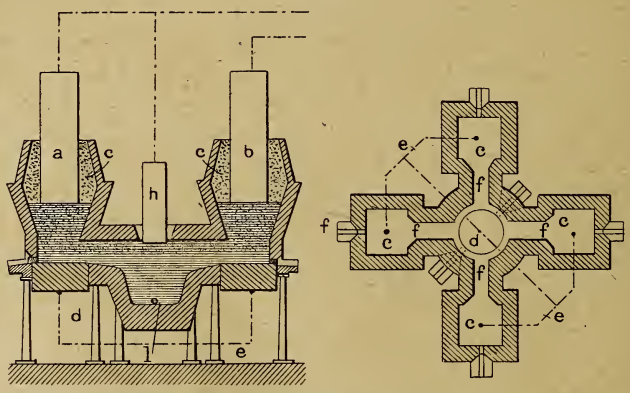


Fig. 31 et 32. — Four à capacités multiples, système Keller (coupes verticale et horizontale).

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : les capacités *c*, *c* sont d'abord remplies de matière dont une grande partie est traversée par le courant. Sous l'action de ce dernier, la réduction du minerai s'opère facilement et le métal descend d'abord dans le creuset central qu'il remplit peu à peu, puis il est évacué par le trou de coulée.

Lorsque la température du liquide contenu dans le creuset central est insuffisante, on peut, au moyen d'une électrode verticale mobile *h*, branchée en parallèle sur l'un des pôles et traversant la voûte du four, régler le passage du courant pour le réchauffage des matières en abaissant ou en élevant cette électrode additionnelle.

Dans les réductions de minerais, le métal réduit s'écoulant, comme il a été dit, dans un creuset central au fur et à mesure de sa production, on peut l'affiner et l'épurer complètement si c'est nécessaire, sans aucune complication ni dispositifs gênants. Le creuset peut, dans ce but, être garni d'un revêtement choisi et muni d'une tuyère d'insufflation de gaz quelconques. Si cette insufflation est oxydante, elle n'aura pas la conséquence de consommer les électrodes, celles-ci étant très éloignées de la zone combustion.

Fours pour la production de poudres et de dépôts métalliques. — Ces fours permettent, non seulement de fabriquer de la poudre de métal, mais au besoin d'effectuer des dépôts métalliques à l'aide d'un creuset renfermant le métal en fusion et recevant de l'air comprimé.

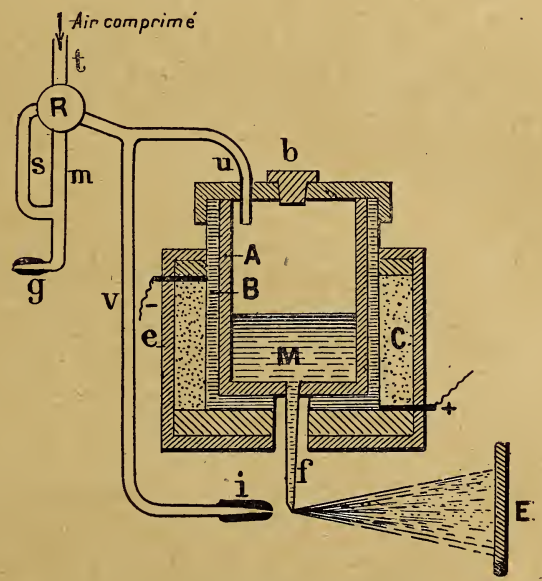


Fig. 33. — Four électrique à métalliser.

L'appareil le plus simple (*fig.* 33) comprend un creuset A en charbon ou graphite contenant le métal à pulvériser M. Il est enfermé dans un récipient en quartz B, lui-même entouré d'une résistance C composée d'un mélange semi-conducteur (charbon et chromite, grenaille de chrome, kryptol, etc.) en relation avec les électrodes lui amenant le courant. Le revêtement extérieur *e* est en fer. Un robinet à quatre voies R, adapté à une conduite de refoulement d'air comprimé *t*, permet d'envoyer celui-ci dans un ou plusieurs des tubes *u*, *m*, *v* et *s* ou dans deux simultanément en obstruant les deux autres.

Au début de l'opération, le tube *u* communique avec *t*. Dans ces conditions, l'air comprimé presse sur le métal M contenu dans le creuset et maintenu à l'état de fusion à l'aide du courant qui porte la résistance C à la température nécessaire. Comme l'air comprimé arrive aussi dans le tube *v* et sort par l'injecteur *i*, le métal fondu évacué en *f* est pulvérisé au fur et à mesure de son écoulement et se répand sur la surface à métalliser E.

Lorsque le robinet R est disposé de telle sorte que les tubes *t* et *s* soient en communication, de même que *u* et *v*, l'écoulement de l'air comprimé par l'injecteur *g* aspire l'air par les conduits *u* et *v* et par suite engendre un vide dans le creuset A ; cela a pour effet d'empêcher le métal liquide de sortir du creuset. Bien entendu, les fours de ce genre sont munis de manomètres et soupapes de retenue agissant aussi comme soupapes réductrices de pression, de manière à rendre le fonctionnement souple et régulier.

Fours à haute pression. — Ces appareils, expérimentés et mis en pratique depuis quelques années, permettent d'effectuer des opérations électrométallurgiques et électrothermiques intéressantes. Ils peuvent également servir pour les réactions nécessitant le vide. Comme le montre la pl. IV, qui représente un four Petavel, l'appareil consiste en une armature très forte en acier avec forts boulons pouvant supporter intérieurement de 2.000 à 3.000 kilogrammes de pression par centimètre carré. Grâce au dispositif adopté, l'étanchéité est telle que l'accroissement de pression intérieure l'augmente au lieu de la diminuer.

Les porte-électrodes pénètrent dans le four par les deux extrémités inférieure et supérieure ; ils sont isolés du corps de l'appareil par des revêtements en mica et des presse-étoupes garnis d'amiante et étanches aux gaz. Un orifice central permet d'insuffler ou de prélever du gaz au centre même de l'arc.

Pour la fermeture des joints, on emploie de la pâte ou des cordons d'amiante imprégnés d'un mélange de suif et de graphite avec interposition de rondelles. Pour les communications et l'arrivée des gaz, les tubes en acier étiré donnent les meilleurs résultats. Grâce à ces précautions, il est facile de maintenir dans le four, pendant

de très longues périodes, des pressions oscillant entre 2.000 et 2.500 kilogrammes par centimètre carré.

Fours électrothermiques et aluminothermiques combinés. — On sait que l'aluminothermie consiste dans l'emploi de l'aluminium en poudre pour réduire les oxydes réfractaires; ce métal, allumé par une cartouche de bioxyde de baryum, brûle et se transforme en alumine en mettant en liberté le métal de l'oxyde : pré-

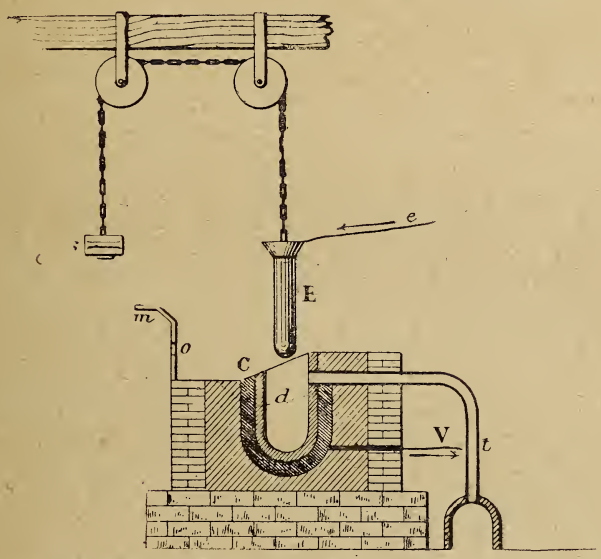


Fig. 34. — Four aluminothermique et électrométallurgique.

paration du chrome, du manganèse, des ferro-alliages, etc. Cependant la poudre d'aluminium est d'un prix plus élevé que le métal et le procédé en question nécessite aussi la pulvérisation des minerais à réduire. On arrive à des résultats aussi satisfaisants et plus économiques en combinant cette méthode avec le four électrique.

Dans ce but, on se sert d'aluminium en lingots; outre son prix plus faible, il contient moins d'impuretés et fond d'une façon plus régulière. On l'introduit dans le four et, lorsqu'il est complètement

fondu, on ajoute peu à peu la charge de minerai, celui-ci étant grossièrement concassé. La réduction s'opère rapidement et, par suite, la dépense d'énergie électrique est très réduite. Il y a en même temps économie de main-d'œuvre, vu la simplicité de marche du four. Enfin, malgré l'intervention de l'aluminium, le procédé est économique par ce fait qu'il permet d'obtenir des métaux et alliages sans carbone dont le prix de vente est toujours très supérieur à celui de ceux renfermant un pourcentage plus ou moins élevé de cet élément.

L'appareil le plus généralement employé consiste (*fig.* 34) en un four électrique à électrode mobile E et à creuset de graphite C avec brasque en magnésie, reliés respectivement aux deux bornes *e* et V du circuit. Le dégagement des poussières, fumées et gaz produits au cours de la réaction s'effectue à l'aide d'une conduite *t* engagée dans une souche de cheminée. Pour protéger l'opérateur contre la chaleur intense dégagée, un masque *m* formé d'une tôle de fer est placé devant le four ; une petite ouverture *o*, pratiquée dans cette tôle, lui permet de suivre la réaction sans être incommodé par la lumière très vive qu'elle produit et sans être atteint par les projections possibles de la matière fondue. Le contrepoids *s* permet d'élever ou d'abaisser l'électrode E suivant les besoins.

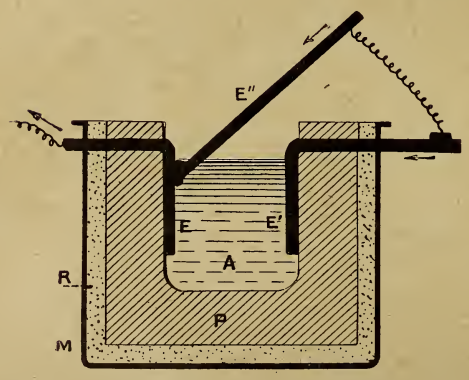


Fig. 35. — Four électrique à bain de sels fondus (coupe verticale).

Fours de trempe. — *Fours à bain de sels fondus.* — Dans ces fours, la chaleur est produite par le passage du courant à travers une masse de sels en fusion. Comme la conductibilité électrique de ces substances est à peu près nulle à froid, on détermine la fusion au moyen d'une électrode de secours E'' (*fig.* 35), en l'appliquant contre une des électrodes fixes E, et en la déplaçant jusqu'à

son contact contre l'autre électrode E'. On forme ainsi une rigole de sel fondu conductrice du courant ; la fusion, une fois amorcée, se propage de proche en proche.

On comprend que le réglage de ces fours soit très précis par l'emploi de résistances placées dans le circuit. On peut du reste utiliser des sels ou des mélanges de sels variés ; mais, pour supprimer les effets d'électrolyse et obtenir la basse tension nécessaire, ils doivent fonctionner avec le courant alternatif et nécessitent l'emploi de transformateurs. Le four P (*fig.* 35) est en matière réfractaire ; il est entouré d'amiante R et d'un protecteur en fer M. Les électrodes E, E' sont en fer.

La composition des bains varie suivant la nature du travail à effectuer et la température à obtenir, comme le montre le tableau ci-dessous :

NATURE DU TRAVAIL A EFFECTUER	TEMPÉRATURE	SELS A EMPLOYER
Recuire l'acier	200 à 580°	Azotates de soude et de potasse mélangés.
Désécrouir les alliages de cuivre.	650 à 990	Chlorure de sodium ou chlorure de sodium et chlorure de potassium mélangés.
Tremper les aciers au carbone.	750 à 1.000	Chlorures de potassium et de baryum mélangés.
Tremper les aciers complexes..	1.050 à 1.350 1.500 à 1.600	Chlorure de baryum. Fluorure de calcium ou de magnésium.

Les nitrates de soude et de potassium peuvent attaquer le fer et se transformer graduellement en nitrites. Les chlorures sont sans action, excepté à la surface en contact avec l'air. Le sel le plus usité est le chlorure de baryum.

Voici quelques chiffres de consommation, en kilowatts, pour des fours de dimensions différentes et de forme à peu près cubique :

LONGUEUR DE COTÉ	KILOWATTS CONSOMMÉS A :			
	750°	850°	1.150°	1.300°
120mm	2,5	3	5,5	7,5
150	3,5	4,5	9	12
200	7,5	8,5	16	22
300	17,5	20	36	48

A 1.300°, les intensités de courant sont respectivement de 700, 900, 1.700 et 2.800 ampères pour les dimensions indiquées.

Dans la pratique, les objets sont, soit directement introduits dans le bain, soit préalablement chauffés dans un four à coke. Quand ils sont plongés dans le bain, la température s'abaisse d'abord considérablement, le niveau du sel fondu s'élève, sa résistance diminue ; par suite, la température et l'intensité du courant se règlent peu à peu jusqu'à une certaine limite. Le contrôle de la température s'effectue simplement à l'aide d'un ampèremètre.

Une fois l'opération terminée, les pièces traitées sont plongées dans l'eau ou d'autres liquides, ou nettoyées pour enlever la couche de sel adhérente.

Fours à lame ou fil résistants. — Ces fours permettent d'atteindre de 1.000 à 1.300° suivant la nature des fils métalliques entourant le moufle ou creuset de chauffe.

Le type général se compose d'un tube central cylindrique A (*fig.* 36) ou en forme de moufflé en matières très réfractaires portant une hélice de platine *m* enroulée dont les dimensions (longueur, largeur et épaisseur) correspondent à des voltages et des températures limites déterminées. Le fil est directement branché sur un circuit à 110 ou 220 volts; le four peut ainsi être mis en communication par un assemblage flexible à la douille d'une lampe.

Autour du tube est placée la matière isolante B composée de poudre réfractaire et le tout est recouvert d'une enveloppe métallique *r*. Aux deux extrémités du four sont deux petits murs en briques réfractaires *v*; le tube est fermé par un bouchon *b* en

matière infusible. On peut placer l'appareil sur un banc ou un piédestal en fer.

On emploie ce genre de four pour réchauffer les outils qu'on veut tremper. Le moufle de 10 centimètres de largeur de sole a 30 centimètres de longueur et le four de 15 centimètres de largeur une longueur de 40 centimètres; il consomme environ un kilowatt-heure pour une température de 1.200° environ. Le four avec tube de 5 centimètres ne consomme que 500 kilowatts-heure.

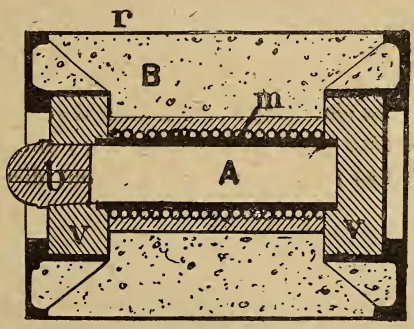


Fig. 36. — Four électrique de trempe à lame ou fil résistants.

L'avantage de ces appareils est de pouvoir être montés et démontés facilement et de ne dissiper à l'extérieur qu'une très faible quantité de chaleur. On les construit ouverts à l'une ou aux deux extrémités; cela permet l'admission de gaz en vue de chauffer les pièces en atmosphère non oxydante. Dans ce dernier cas, le four est placé verticalement.

Mais on peut arriver à un résultat satisfaisant en le remplissant d'une matière inerte en poudre capable d'empêcher également l'oxydation.

Pour le traitement de l'acier on emploie aussi des fours à tube entouré d'un fil en alliage chrome-nickel; cet alliage renferme de 80 à 95 % de nickel et de 20 à 5 % de chrome.

Le fil ainsi constitué a une résistance soixante fois plus grande que celle du cuivre; il se dilate peu et ne change pas de dimensions par l'action prolongée d'une haute température. Il permet d'atteindre 1.000° environ.

Fours à résistance de graphite. — Ils sont généralement constitués par deux électrode graphitiques portées au rouge par le passage du courant à l'aide d'une résistance intermédiaire (v. p. 12). Dans le four à réchauffer Bailey (*fig.* 37), l'enveloppe en maçonnerie extérieure du four A est construite en briques siliceuses

et recouverte d'une chemise métallique avec interposition, entre elle et cette chemise, de cendres de bois I faisant fonction d'isolant calorifuge. La sole est formée d'une première assise de briques d'oxyde de chrome B recouverte d'une couche C de chromite. La voûte D du laboratoire est en briques siliceuses et l'ouvreau des fours ordinaires est remplacé ici par une série d'orifices de petite section E, par lesquels on passe des barres de métal à réchauffer.

Les électrodes en charbon R sont carrées et ont 10 centimètres de côté sur 1m, 20 de longueur ; elles pénètrent dans le four à travers sa paroi postérieure et sont dirigées un peu obliquement, de

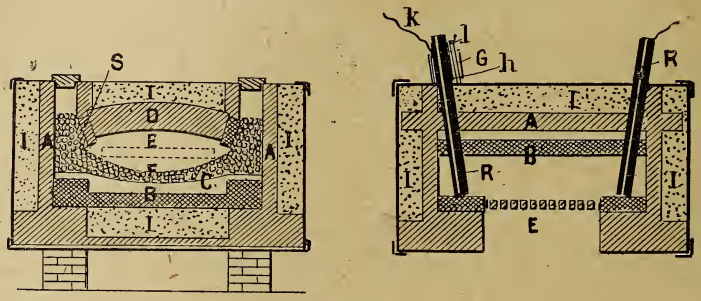


Fig. 37. — Four électrique de trempe à résistance de graphite (coupes transversale et longitudinale).

manière à être un peu moins écartées à leurs extrémités antérieures et que le courant soit légèrement plus dense à ces extrémités ; cela compense les pertes calorifiques plus importantes qui se produisent sur la face antérieure du four par conductibilité des barres en œuvre et par les rentrées d'air. Ces électrodes sont connectées aux câbles électriques venant des transformateurs à tension réglable par des colliers G, en fer, sous lesquels ont introduit : 1° les lames de cuivre *h* destinées à améliorer le contact avec l'électrode ; 2° les plaques de prise de courant *k* fixées aux extrémités des câbles ; 3° les coins *l*, destinés à serrer les unes contre les autres les plaques de cuivre *h*, les prises de courant *k* et les électrodes R.

Dans l'intérieur du four, ces dernières sont enveloppées par une masse de coke concassé F, introduit par des ouvertures de

chargement supérieures et qui constitue le conducteur résistant de ces fours. Cette masse est disposée de façon à être moins épaisse au centre qu'à ses deux extrémités et à concentrer la chaleur au milieu du four. De plus, les électrodes R sont disposées au-dessus du niveau du point le plus bas de cette sole, pour ramener le courant vers la surface supérieure de celle-ci.

Au-dessus de la masse de coke F et sous la voûte du four sont placées les pièces à chauffer qui reposent en outre, par leurs deux extrémités, sur des feuillures ménagées dans les parois du four.

Lorsque le four est en pleine marche, la couche de coke n'est plus d'ailleurs le seul conducteur résistant donnant passage au courant, car une partie de ce dernier est dérivée à travers les briques siliceuses de la voûte D devenues à peu près aussi conductrices qu'elles, par suite de l'élévation de température. Pour éviter une réduction de la silice de ces briques au contact du coke, on interpose également entre elles et ce coke un sommier de chromite S.

Le four décrit est destiné à être alimenté avec du courant alternatif, à 200 volts en moyenne; il absorbe une puissance de 40 kilowatts.

Avec un écartement d'électrodes de 92 centimètres et une section minimum de la couche de coke de 130 centimètres carrés, il permet de réchauffer, par heure, 54 kilogrammes de barres d'acier, la température du four étant d'environ 1.750°. Les barres ont, dans ce cas, une section carrée de 33 millimètres de côté, plate de 38 et 15 millimètres, ou ronde de 37 millimètres et de 22 millimètres de diamètre.

Les seules dépenses d'entretien de ce four sont le remplacement périodique de la garniture en chromite C de sa sole et celui de la charge de coke F, le tout représentant une somme d'environ 1 fr. 25 par jour pour un four de 68 kilogrammes de capacité horaire. Ses principaux avantages sont un rendement thermique élevé, un travail en atmosphère réductrice à toute température, l'absence de fumée et de gaz nuisibles tels que ceux dégagés par les combustibles ordinaires. Son rendement calorifique est de 50 % en moyenne alors que celui des meilleurs fours à combustible liquide

employés pour la chauffe des pièces à forger est à peine de 4 %

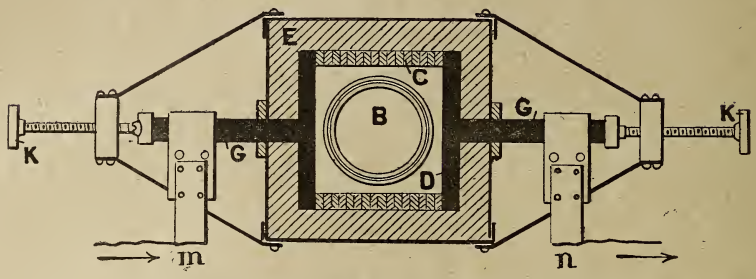


Fig. 38. — Four de trempe Lake (coupe horizontale).

du pouvoir calorifique du combustible. Son débit peut être réglé à l'aide d'un transformateur.

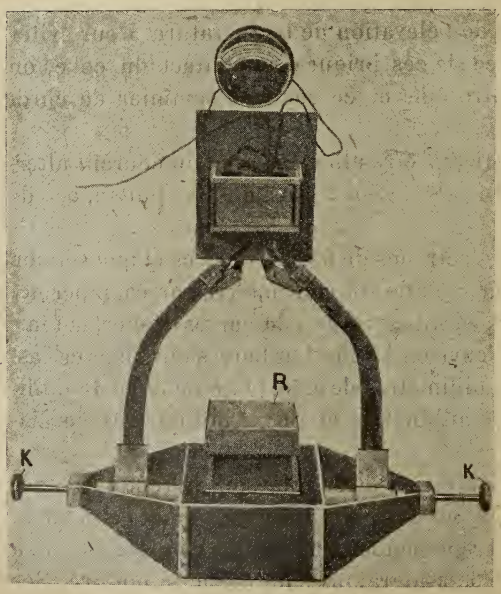


Fig. 39. — Four de trempe Lake (vue extérieure).

Le four Lake (*fig.* 38 et 39) est à section carrée. Il est muni d'une enveloppe E et d'un creuset B placé à l'intérieur de résistances en charbon C et de pièces en graphite D. L'épaisseur des résistances C varie entre 5 et 50 millimètres suivant la température qu'on désire obtenir. Le creuset B peut être fermé par un couvercle R pendant les opérations. En dévissant les vis K, on desserre les blocs de charbon G et les résistances C; on peut ainsi, de cette manière, les remplacer après usure ou détérioration; toutes les pièces du four peuvent du reste être changées aisément.

La température de la chambre de chauffe est proportionnelle à l'intensité du courant ; le réglage s'obtient à l'aide de la vis K qui, suivant qu'elle serre plus ou moins les blocs de charbon G et D, détermine une plus ou moins grande résistance au passage du courant.

Ce four permet d'atteindre facilement 2.000°C ; il n'utilise cependant que le courant alternatif ; un transformateur est relié directement à ses bornes *m* et *n* afin que l'opérateur n'ait à régler que des courants à faible tension. La température à l'intérieur du creuset B ou de l'enceinte comprise entre C et D se détermine à l'aide d'un pyromètre thermo-électrique au chrome-nickel.

§ V. — INSTALLATION ET CONDUITE DES FOURS ÉLECTRIQUES

Dispositifs d'amenée du courant; modes divers de montages. — Suivant la nature du courant, continu ou alternatif, et le but des appareils, on emploie des dispositifs assez variés pour la répartition de l'énergie dans les fours et au sein des matières traitées. Nous indiquerons les principales.

La manière dont s'effectue cette répartition du courant à partir des électrodes est en effet de la plus haute importance, car c'est d'elle que dépendent à la fois le rendement des fours et la qualité des produits élaborés. Pour les opérations de fusion et de réduction, en particulier, il est nécessaire que toute la matière contenue dans la cuve soit soumise à l'action du courant. Il faut, de plus, éviter les pertes d'énergie par résistance. Un chauffage irrégulier, dû à une mauvaise répartition de la chaleur, diminue la durée utile du four par une usure très inégale des diverses parties de la voûte, du revêtement et des électrodes.

Fours à courant continu. — Dans les fours à courant continu un des modes de connexion les plus répandus est celui représenté par la figure 40 qui concerne un four à une électrode verticale mobile et une électrode-sole ; le courant suit la direction indiquée par les flèches. Ce mode de connexion est utilisé dans les opéra-

tions d'électrolyse ignée de sels fondus. On l'emploie aussi sans modifications avec le courant alternatif c'est-à-dire dans les opérations où il faut, au contraire, éviter les phénomènes de décomposition électrolytique (ferro-alliages, carbure de calcium).

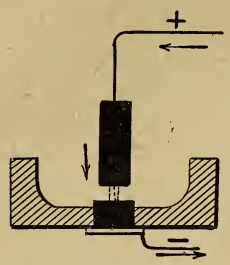


Fig. 40. — Four continu à une électrode verticale mobile et électrode-sole fixe.

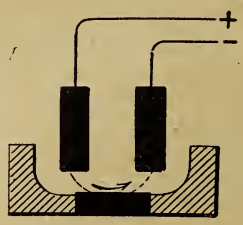


Fig. 41. — Four continu à deux électrodes verticales mobiles et sole conductrice.

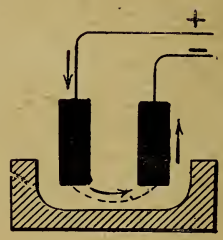


Fig. 42. — Four continu à deux électrodes verticales mobiles et sole non conductrice.

Le dispositif à deux électrodes verticales mobiles et sole conductrice (*fig.* 41) permet au courant d'agir sur un plus grand volume de matière, le circuit étant beaucoup plus étendu à travers le bain; il s'applique surtout aux fours à résistance et facilite l'amorçage qui s'effectue entre les électrodes mobiles à travers la sole sous forme d'arc; le courant passe ensuite à travers le mélange fondu.

Dans le mode d'alimentation sans sole conductrice représenté par la figure 42, le courant passe directement d'une électrode à l'autre sous forme d'arc pour l'amorçage. Puis, le four étant en marche et les électrodes baissées, il jaillit un double arc entre lesdites électrodes et le bain, à moins que le four soit utilisé comme four à résistance; dans ce cas, les deux électrodes plongent dans le bain.

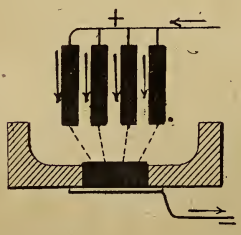


Fig. 43. — Four continu à électrodes verticales multiples et électrode-sole.

Lorsqu'on fait usage, pour les très fortes intensités, d'électrodes verticales multiples faisant pôle unique et d'une électrode-sole, on utilise le dispositif représenté par la figure 43, qui ne diffère pas

comme principe de celui de la figure 41. Il est mis en pratique dans diverses fabrications et notamment pour la préparation industrielle de l'aluminium (*fig.* 159 et 160).

Fours à courant alternatif. — Avec les fours fonctionnant sur l'alternatif, on se sert aussi bien de monophasé que de biphasé et de triphasé. La figure 44 montre le mode d'alimentation par courant monophosé, c'est-à-dire par courant alternatif simple.

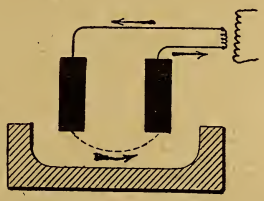


Fig. 44. — Four à courants alternatifs simples.

Dans les fours à une électrode verticale mobile et électrode-sole semblables à celui représenté par la figure 40, mais alimentés par du courant alternatif, on a remarqué que souvent l'arc jaillissait du même côté de l'électrode au lieu de se répartir régulièrement, c'est-à-dire circulairement au-dessous d'elle, entre son extrémité et le bain. Cela entraîne un chauffage irrégulier et une usure du revêtement interne toujours au même point. On a réussi à éviter l'obliquité de l'arc en réunissant électriquement l'enveloppe en tôle constituant la paroi extérieure du four à l'électrode-sole. Ce dispositif engendre sans doute une action électromagnétique sur l'arc qui se produit alors sous l'électrode normalement au bain et provoque en conséquence un mouvement rapide de celui-ci et du laitier. Cela a sur la rapidité et la régularité des réactions qui ont lieu entre le bain et le laitier, et par suite sur la durée de l'opération, une grande influence. De plus, les électrodes, la voûte et les revêtements s'usent régulièrement et résistent plus longtemps ; enfin le produit fabriqué étant chauffé uniformément a une constitution plus homogène.

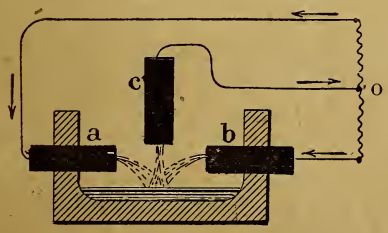


Fig. 45. — Four diphasé, système Rennerfeld.

La figure 45 montre le dispositif d'alimentation d'un four diphasé. Chaque phase correspond à l'une des deux électrodes horizon-

tales *a* et *b* ; un câble de retour réunit le point commun *o* des deux phases à l'électrode verticale *c*. Les courants entrant par les électrodes *a* et *b* s'enroulent, mais l'action du courant de retour dans l'électrode *c* engendre un flux de force qui dévie les arcs vers le bain, lui donnant ainsi la forme d'une fleur de lys. Cette disposition, qui est assez nouvelle, est appliquée dans le four Rennerfeld ; il permet à la chaleur produite par les arcs de se concentrer vers le bain quoique les électrodes ne viennent pas en contact avec lui.

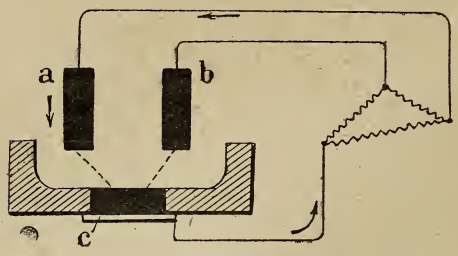


Fig. 46. — Four triphasé à deux électrodes verticales et électrode-sole (montage en triangle).

Les systèmes par courants triphasés, très peu employés autrefois, tendent à se répandre de plus en plus par suite de l'économie qu'ils réalisent dans la dépense d'énergie électrique. La figure 46 représente un dispositif d'alimentation, avec montage en triangle, d'un four à deux électrodes mobiles et électrode-sole ; chaque phase est réunie à l'une des électrodes *a*, *b*, *c* du four. Ce dispositif, dû à Ch. Louis, est employé dans certains fours à ferro-alliages.

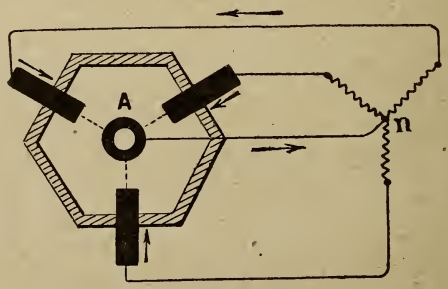


Fig. 47. — Four-creuset triphasé à trois électrodes horizontales et point neutre au creuset (montage en étoile).

La figure 47 montre un système triphasé avec montage en étoile pour appareil avec charbons horizontaux. Chacune des trois électrodes est réunie à une phase du circuit d'alimentation, le creuset A communiquant avec le point neutre. Le four Billon-Daguerre, pour la fusion du quartz (*fig.* 236 à 238, p. 557-558), utilise ce mode de connexion.

Avec les fours à électrodes verticales (*fig.* 48), on emploie le même système : les trois électrodes verticales mobiles sont réunies chacune à une phase ; les trois électrodes inférieures fixes sont formées de bouts d'électrodes et reposent sur un larget en fer,

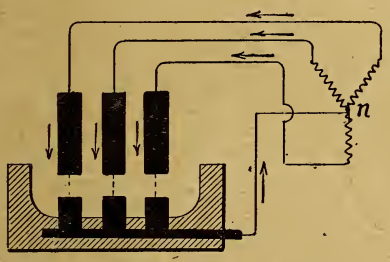


Fig. 48. — Four triphasé à trois électrodes verticales et point neutre à la sole (montage en étoile).

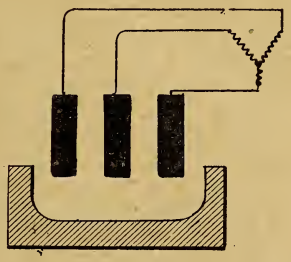


Fig. 49. — Four triphasé à trois électrodes verticales sans sole conductrice(montage en étoile)

constituant ainsi un pôle unique réuni au point neutre *n*. On peut cependant supprimer le conducteur de retour relié au point neutre du circuit d'alimentation en utilisant le dispositif représenté par la figure 49 ; ce mode de montage se rapporte à un four triphasé à sole indépendante.

Dans le four Nathusius, utilisé pour la fabrication de l'acier, le point neutre de la distribution triphasée est pour ainsi dire décomposé, c'est-à-dire que les trois circuits *s*, *v*, *u* (*fig.* 50) sont séparés. Le point neutre se trouve ainsi transporté dans le four, c'est-à-dire dans la charge elle-même. Les trois électrodes inférieures *a'*, *b'*, *c'* sont ainsi obligatoirement traversées par le courant ; de plus, la polarité des électrodes de surface *a*, *b*, *c* et des électrodes de sole *a'*, *b'*, *c'* alternant grâce à ce

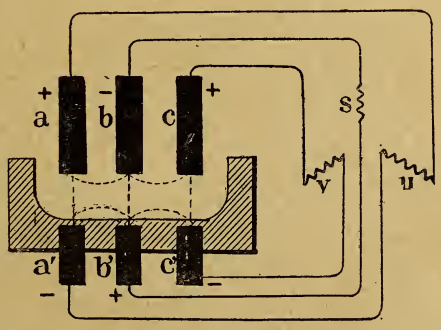


Fig. 50. — Four triphasé à six électrodes et point neutre décomposé.

dispositif, le courant relie entre elles deux à deux les électrodes de surface *a*, *b*, *c* et les électrodes de sole *a'*, *b'*, *c'* ainsi que séparément chaque électrode de surface, *a* par exemple, à chaque électrode de sole, soit *a'*. Il s'établit donc à travers toute la charge une circulation de courants très rapide ; ces courants, au lieu d'être uniquement superficiels ou transversaux, se meuvent en tous sens, ce qui est très avantageux au point de vue de la distribution de la chaleur et du rendement.

Installations. — *Emplacement.* — Suivant leur emplacement, les usines électrométallurgiques sont alimentées, soit par des turbo-générateurs mis en marche par de l'énergie hydraulique (houille blanche), soit par des stations centrales électriques plus ou moins rapprochées. D'une façon générale, elles comprennent un magasin pour les matières premières, l'usine de fabrication proprement dite avec ses installations électriques (transformateurs, dynamos et fours), une salle de concassage et de triage des produits fabriqués, une salle de ventilateurs aspirant les fumées et gaz des fours, un magasin général, un hall de magasinage et d'expédition des produits, un atelier de réparations.

Le magasin des matières premières comprend les minerais nécessaires à la fabrication des métaux, alliages et substances diverses entrant dans les opérations : fondants, chaux, fluorine, tournure et déchets de fer, sables siliceux, quartzites, charbon utilisés dans la préparation des ferro-alliages, etc. Un endroit spécial est réservé au dosage et à la préparation des mélanges constituant les charges des fours.

L'usine de fabrication proprement dite comprend la salle des fours, généralement accolée à celle des machines. Les fours sont presque toujours placés parallèlement : chaque appareil est situé dans un compartiment muni d'une porte à l'avant permettant d'entrer ou de sortir le four et d'effectuer les coulées ; à la partie supérieure est une ouverture destinée au passage de l'électrode et à l'introduction des charges ; des fenêtres latérales permettent de ringarder le contenu des fours. Dans les usines modernes, un transbordeur électrique cheminant sur rail suspendu permet les manutentions dans les halls et transporte les charges à proximité immé-

diate des fours; les travées sont en outre desservies par des ponts roulants, qui permettent notamment d'effectuer les manœuvres de changement d'électrodes.

Les transformateurs sont généralement placés à l'état supérieur et munis de refroidisseurs; les barres transportant le courant à haute tension (10.000 à 20.000 volts) et les interrupteurs des transformateurs sont placés hors de toute atteinte pour éviter les accidents d'électrocution.

Cette disposition d'ensemble permet aussi de capter plus aisément les fumées plus ou moins abondantes des fours, de mettre le personnel à l'abri de la chaleur, de réduire au minimum la main-d'œuvre et d'avoir les installations électriques pratiquement séparées des services de fabrication, en laissant à ceux-ci toute l'aisance nécessaire.

Fumées. — Les fumées des fours, dues à la volatilisation et à l'oxydation d'une partie des éléments du four (silicium, etc.) ne sont généralement pas nuisibles. Cependant, comme une production intense de fumées dénote un mauvais rendement, il vaut mieux chercher à les diminuer en améliorant les fours plutôt qu'à les absorber. Malgré cela, les pouvoirs publics peuvent exiger une installation d'absorption des fumées; celles-ci, recueillies au-dessus des appareils par des hottes, sont soit aspirées par un ventilateur, soit condensées par des injections de vapeur d'eau; dans ce dernier cas, elles se déposent dans de grandes chambres à poussières remplies de brindilles de bois.

Réglage et entretien des fours. — La distance entre les fours et les génératrices est très réduite de façon à entraîner le minimum de frais d'installation et de pertes en ligne dans les canalisations secondaires à basse tension. Cette dernière varie entre 40 et 70 volts suivant la nature plus ou moins réfractaire du minerai à traiter, suivant aussi la volatilité plus ou moins grande du métal à haute température. L'ampérage est proportionnel à l'énergie dépensée dans le four. Ces constantes, tension et intensité, définissent le régime du four, c'est-à-dire du courant qui l'alimente. Le réglage de celui-ci se fait du reste en suivant les indica-

tions du voltmètre et de l'ampèremètre. Dans le cas d'alimentation par groupes turbine-générateur, on cherche à maintenir le voltage constant, la puissance étant fonction de celle débitée par la turbine ; dans le cas d'alimentation par transformateurs branchés sur un réseau de distribution, le voltage étant fixe, le réglage maintient l'ampérage constant, donc une puissance déterminée.

Le réglage du four est très important, une surcharge amenant la détérioration du garnissage intérieur, et une trop faible charge occasionnant une mauvaise utilisation de l'énergie ; des oscillations continuelles du courant sont l'indice d'une sortie irrégulière de gaz et montrent en général qu'il faut effectuer la coulée. L'intervalle des coulées, très variable, dépend de la richesse des alliages fabriqués et de la grandeur des fours. On a presque toujours avantage à faire le moins de coulées possible. Les coulées se font presque toujours en lingotières (Pl. XXVI) placées en avant des fours ; leur poids excède rarement 100 kilogrammes ; elles sont brisées, enlevées à bras d'homme et conduites aux salles de concassage et de triage.

Dans les fours à arc ou à arc et résistance, la constance du régime est obtenue par le réglage de la distance entre l'électrode supérieure et le bain. On arrête un four en levant l'électrode et on écarte un peu la matière pour agrandir le trou en vue d'un réamorçage ; si on prévoit un arrêt assez long, on peut enfoncer des barres de fer qui forment liaison entre la sole conductrice et l'électrode. Celle-ci doit être bien surveillée au cours des opérations. L'ouvrier chargé du four doit examiner les dispositifs d'amenée du courant aux électrodes, pour éviter tout accident tel que pinces brûlées, chutes d'électrodes, etc. ; il est en outre nécessaire de resserrer de temps en temps les boulons des vis de serrage dilatées par la chaleur, de vérifier les contacts, etc.

L'atelier d'entretien sert aux réparations courantes des boulons, prises de courant, vis de serrage, porte-électrodes, concasseurs et élévateurs. C'est là aussi que s'effectuent les réparations et agencements des fours, la préparation de leurs revêtements et les manutentions entre les divers ateliers. Les machines-outils indispensables sont un tour à plateau, une raboteuse, une ou deux machines à aléser, une machine à émoulage, une forge, plusieurs étaux, des pierres à affûter, etc.

Connexions. — Le genre de courant utilisé varie suivant qu'on fabrique soi-même l'énergie électrique nécessaire, qu'on utilise une installation existante ou qu'on branche les fours, par l'intermédiaire de transformateurs, sur une distribution à haute tension d'une station génératrice.

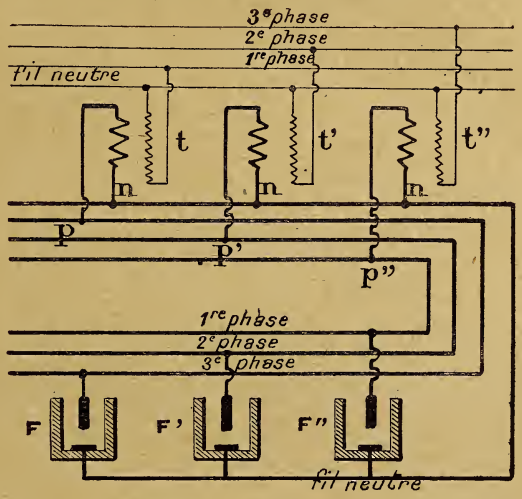


Fig. 51. — Montage en parallèle de trois fours électriques monophasés sur une distribution triphasée : schéma de l'installation avec fil neutre (montage en étoile).

La figure 51 montre de quelle façons'établissent les connexions pour le montage en parallèle de trois, six ou neuf fours sur une distribution triphasée en étoile. La figure 52 donne le schéma théorique de cette installation. Les fours étant à électrodes-soles, on réunit ces dernières au pôle com-

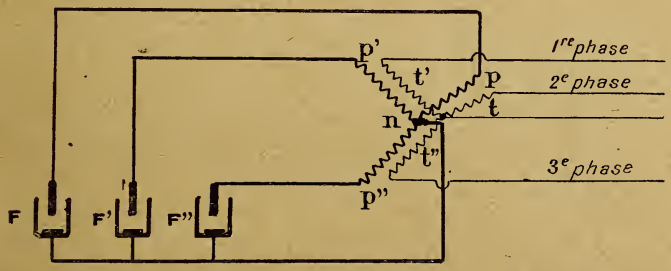


Fig. 52. — Montage en parallèle de trois fours électriques monophasés sur une distribution triphasée : schéma des connexions avec fil neutre (montage en étoile).

mun ou neutre n. Les électrodes verticales des fours F, F′, F″ sont réunies chacune à l'une des phases p, p', p'' du circuit secondaire à

basse tension de la distribution triphasée. Chaque phase du primaire du courant à haute tension comporte un transformateur *t*.

On reproche à ce dispositif d'avoir un équilibrage inconstant des phases, une chute de potentiel se produisant dans le conducteur reliant la sole des fours au point neutre *n* des transformateurs. Cet inconvénient n'existe pas avec le mode de connexion représentée par les figures 53 et 54, qui concerne des fours à sole indépendante montés sur réseau triphasé en triangle. Chaque phase du circuit secondaire des transformateurs *t*, *t'*, *t''* est dédoublée et

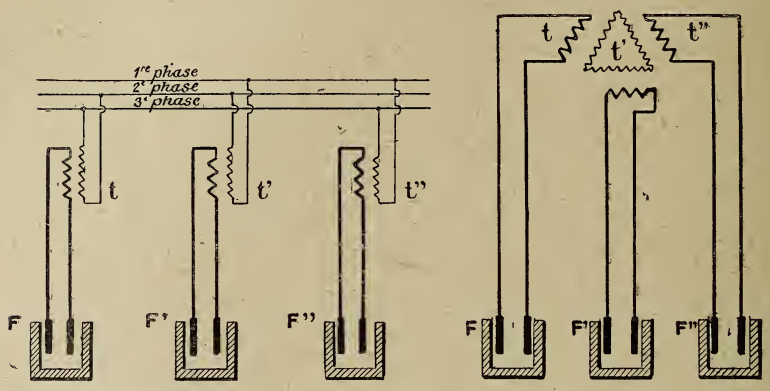


Fig. 53 et 54. — Montage en parallèle de trois fours électriques monophasés sur une distribution triphasée : schéma de l'installation et des connexions pour un montage en triangle.

alimente isolément chacun des fours F, F', F''; le point neutre n'existe pas.

Les figures 55 à 58 montrent divers montages de fours triphasés à trois, six et huit pôles.

Pour les circuits secondaires, on emploie, soit des barres de cuivre ou d'aluminium, soit des câbles en gros fils de diamètre croissant avec l'intensité du courant; les parties souples des conducteurs sont faites en câbles composés de fils très fins. L'emploi de feuillards en cuivre ne présente aucun avantage sérieux.

Mise en marche des fours. — D'une façon générale, pour assurer le bon fonctionnement des fours et pour éviter, notamment, des

ruptures ou dislocations en cours d'opérations, on les *sèche* avant leur première mise en marche. Dans les fours à carbure, en particulier, on constate parfois la rupture des charbons placés horizontalement; entre les deux fragments en résultant passe alors une certaine quantité de carbure qui détruit peu à peu le briquetage et

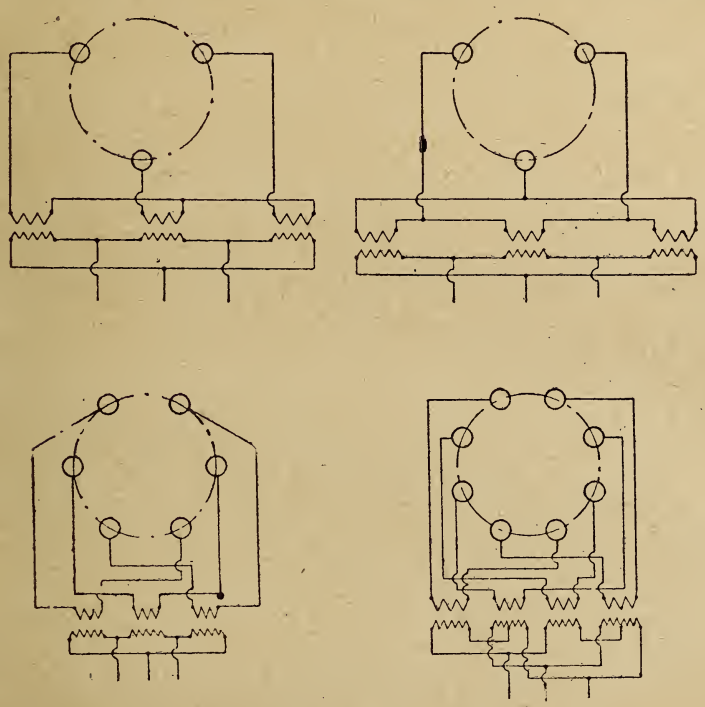


Fig. 55 à 58. — Modes divers de connexions de fours électriques à trois, six et huit pôles sur circuit triphasé.

perce les tôles constituant le fond. Dans le but d'éviter ces ennuis, on perce les tôles latérales formant la paroi du four et en contact intérieurement avec la maçonnerie afin de permettre que le séchage s'effectue aisément et sans ruptures. Ce séchage demande à être bien conduit et mené progressivement si l'on veut précisément éviter les dislocations ou fissures provenant du retrait des matériaux de garnissage. On commence par allumer un peu de bois

avec des brindilles, des copeaux, etc. ; on ajoute ensuite peu à peu de gros morceaux de bois. Ce séchage préliminaire dure plusieurs jours. Lorsque le four est à peu près sec, on fait un feu de coke. Le refroidissement doit s'effectuer très lentement aussi. On procède ensuite au nettoyage complet du four, puis on l'essaie en débutant par une très faible intensité pour arriver progressivement jusqu'aux deux tiers environ de la valeur que l'ampérage doit atteindre en pleine marche. On introduit au début de faibles charges et on le considère comme bon à fabrication lorsqu'il a satisfait, après essai, aux diverses conditions de rendement et de fonctionnement : usure normale des électrodes, absence de dérivations de courant et d'arcs secondaires, etc.

Forme extérieure des appareils. — La forme extérieure des fours varie suivant leur but et leurs dimensions; il en existe de circulaires, de carrés, de rectangulaires, d'hexagonaux, etc. Au point de vue de la main-d'œuvre, les grands fours sont plus économiques que les petits; avec ces derniers, il faut un homme par four pour la charge et le travail, et, en plus, deux manœuvres par série de 6 fours pour faire les coulées et apporter les mélanges; avec un grand four de 2.000 à 3.000 kilowatts, cinq hommes suffisent pour assurer tout le service. On a donc peu à peu renoncé à l'emploi des fours de petites dimensions, désavantageux à beaucoup de points de vue, sauf pour certaines applications spéciales (fusions simples) et pour les essais ; les modèles de grande capacité permettent à la fois d'utiliser des quantités d'énergie plus considérables et d'avoir un régime plus régulier et plus économique.

Garnissage des fours. — L'enveloppe extérieure des fours électriques varie suivant leur forme, leurs dimensions et leur emploi. Généralement, l'*armature* est en fonte recouverte intérieurement de sable, amiante ou autre calorifuge ; parfois elle est en tôle avec briques sous-jacentes ; dans certains fours enfin, elle est en acier rivé.

Le *garnissage* proprement dit est encore plus varié; il ne peut être composé que de matériaux réfractaires et isolants. A ce titre la chromite, la dolomie, la silice, la magnésie, le siloxicon, certains pisés conviennent parfaitement.

La *chromite*, qui est un oxyde de fer et de chrome naturel, est très réfractaire et, de plus, résiste aux variations brusques de température qui se produisent dans les fours à marche intermittente. On en fait des recouvrements à l'état de pâte qui durcit ensuite comme du ciment. On l'emploie aussi à l'état de briques, de même que la *silice* qu'on utilise sous forme de pâte cuite ou à l'état de quartz fondu.

Le *siloxicon*, qui est un dérivé du carborundum, possède à la fois un point de fusion très élevé et une grande plasticité ; en outre, c'est comme la chromite, un corps indifférent, c'est-à-dire ni acide, ni basique ; l'acide fluorhydrique seul l'altère et encore avec une

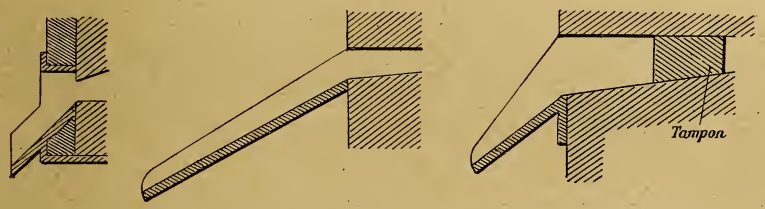


Fig. 59 à 61. — Formes de becs de coulée pour fours électriques fixes à acier et ferros (Rathenau, Héroult, Stassano).

extrême lenteur ; les gaz des foyers ni les métaux fondus ne l'attaquent. Il est, malgré cela, oxydable à haute température ; mais la décomposition qui en résulte (silice et oxyde de carbone) est superficielle et provoque la formation d'une sorte de vernis qui le protège en profondeur. On l'emploie avec ou sans agglomérant pour la doublure des fours, moufles, creusets, moules de coulée. Son prix est peu élevé.

La *dolomie* (carbonate de magnésie) et la *magnésie* sont employées, soit seules, soit comme second revêtement, en couches alternées avec du graphite, soit encore à l'état de pisés semi-conducteurs, c'est-à-dire sous forme de mélanges avec du charbon et du goudron.

La *zircone* (oxyde de zirconium) est employée dans certains fours d'essais ; elle présente le double avantage d'être réfractaire et d'avoir une dilatation très faible ; cette dernière propriété évite les craquelures et les fendillements.

L'*alundum* est de l'alumine fondue électriquement par la fusion de la bauxite; il ne fond que vers 2.000°, est inattaquable aux vapeurs acides ou alcalines et résiste aux efforts mécaniques.

Dans un grand nombre de fours, le revêtement principal se compose de briques ordinaires garnies, vers l'intérieur, de briques de silice, le tout armé solidement par un réseau de fers horizontaux et verticaux. Un tel four doit être extrêmement robuste et de construction soignée afin d'éviter que, sous l'influence de la chaleur, les rivets et boulons ne cassent par suite de la dilatation inégale des diverses parties constituant la cuve ; aussi est-il bon d'entourer les parties supérieures et inférieures d'une armature métallique s'opposant à l'ouverture du four par rupture. La sole peut

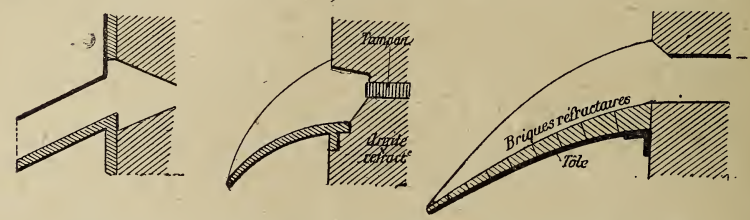


Fig. 62 à 64. — Formes de becs de coulée pour fours électriques fixes à carbure de calcium.

être constituée aussi par une lame métallique à bords relevés ou prolongeant les côtés de l'appareil et dans lesquels on place, soit des briques réfractaires si l'on a affaire à un four à sole non conductrice, soit un isolant calorifuge quelconque (sable, etc.) sur lequel on met les morceaux de charbons d'électrodes s'il s'agit de four à sole conductrice formant électrode. Entre ceux-ci un pisé est damé lorsqu'on veut avoir une sole monolithe, cette dernière reliée au câble de sortie du courant.

Cette question du garnissage intérieur des fours étant très importante, elle sera reprise en détails pour les diverses fabrications étudiées dans ce volume.

Becs de coulée. — Ils ont des formes assez différentes suivant les fours. Il en est de même de leur obliquité par rapport au sol. Dans les fours *basculants* ou *oscillants*, les becs peuvent avoir sans

inconvénients la position horizontale à l'état de repos, c'est-à-dire au cours des opérations (*fig.* 65 à 67) ; ils peuvent même être inclinés vers l'intérieur du four (*fig.* 68 à 70) ; la coulée est en effet produite à l'aide d'un mouvement de bascule généralement pro-

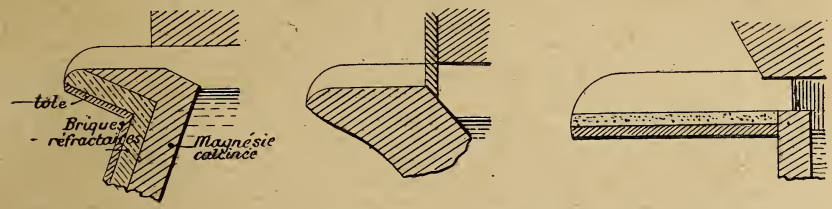


Fig. 65 à 67. — Formes de becs de coulée pour fours électriques basculants à acier (Queneau, Girod, Keller).

voquée par une crémaillère. Il n'en est pas de même dans les fours *fixes*, qui doivent permettre l'écoulement des matières fondues par la simple ouverture du bec de coulée (*fig.* 59 à 64). Pendant les opérations, celui-ci peut être obstrué, soit par de simples tampons d'argiles ou bouchons réfractaires, soit à l'aide de plaques épaisses de fonte recouvertes de magnésie ou autre substance analogue.

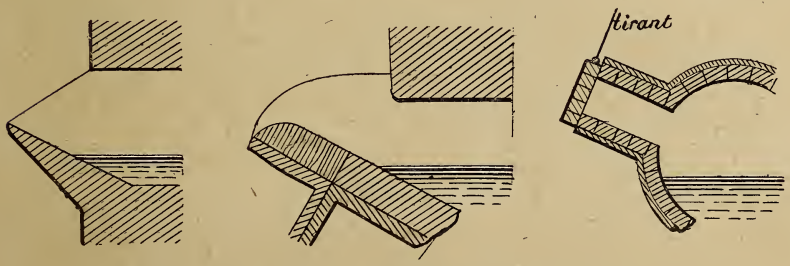


Fig. 68 à 70. — Formes de becs de coulée pour fours électriques basculants à acier (Chaplet, Héroult, Rennerfeld).

La matière composante des becs varie suivant la nature des produits élaborés et leur point de fusion (acier, carbure de calcium, ferros, métaux, etc.). Souvent, les becs sont en fonte hématite résistant bien à l'action de la chaleur. Souvent aussi ils sont constitués par une tôle très épaisse épousant certaines formes fixées à l'avance ; cette tôle est parfois garnie de pointes dont le rôle est de

maintenir un pisé ayant pour but d'empêcher la matière fondue de couper le bec hors de la coulée. Ce dispositif n'est plus guère employé aujourd'hui et presque partout les becs en fonte ont remplacé les becs en tôle, notamment pour la fabrication du carbure de calcium.

Signalons en outre les becs de coulée avec cloisonnement, qui ont pour but de séparer le métal fondu et les scories au moment même de la coulée. Cette forme, qui rappelle un peu une saucière, permet de maintenir les scories à la surface du bain et qui, ainsi, ne viennent pas souiller le métal ; le cloisonnement part généralement du bec et aboutit intérieurement presque jusqu'au fond du creuset de fusion.

Lingotières. — Elles peuvent être cylindriques, rectangulaires, elliptiques ou en forme de calotte sphérique ; elles sont en matière réfractaire avec revêtement extérieur en fonte ou en forte tôle. Pour éviter les pertes par oxydation, on emploie des lingotières ayant une forme très haute. On peut aussi atténuer l'oxydation en recouvrant le bec de coulée d'une sorte de gouttière aboutissant à la lingotière, la partie creuse de la gouttière étant naturellement tournée vers le sol.

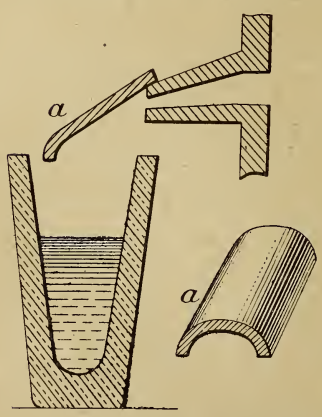


Fig. 71. — Lingotière et dispositif de coulée pour métaux et alliages facilement oxydables à haute température.

Les coulées faites à températures trop basses provoquent souvent des *soufflures ;* le refroidissement trop brusque d'une partie de métal produit des *gouttes froides ;* enfin un moule de mauvaise fabrication produit des *criques.*

Lorsque les métaux ou alliages (fonte de molybdène, etc.), sont assez oxydables à haute température, ils donnent naissance, au contact de l'air, à de vives étincelles et à des fumées épaisses. Il est donc indispensable, si l'on veut réduire les pertes à leur minimum, de protéger le métal du contact de l'air au moment de sa

Dépenses d'énergie électrique et de matières premières relatives à la fabrication des principaux produits électrothermiques [1].

PRODUITS ÉLECTROTHERMIQUES	PAR KILOWATT-JOUR CONSOMMÉ		PAR TONNE DE PRODUIT FABRIQUÉ	
	On obtient (kilogr. de produit) :	On dépense (kilogr. de mat. prem.):	On consomme (kilowatts-jour) :	On consomme (tonnes de mat. prem. :
Phosphore	1,1	14 à 22	909	13 à 20
Carborundum	2,8	10	357	3,6
Corindon artificiel	9 à 11	18 à 22	111 à 91	2,0
Carbure de calcium	5,5 à 6	9 à 10	182 à 167	1,75
Cyanamide calcique	45	36	22	0,8
Acide nitrique synthétique	1,3 à 1,5	0	770 à 667	0
Aluminium	0,8 à 0,9	2,5	1.250 à 1.111	3,0
Fonte de réduction	10	variable	100	variable
Fonte synthétique	24 à 30	36 à 38	42 à 33	1,3
Acier — Charge solide	22	27	45,5	1,3
Acier — Charge liquide	120	150	8,3	1,3
Ferro-silicium — à 10-12 % Si	9,2	14,3	109	1,55
Ferro-silicium — à 25-30 % Si	5,8	11,0	172	1,90
Ferro-silicium — à 45-50 % Si	3,0	8,7	333	2,90
Ferro-silicium — à 70-80 % Si	1,4	6,0	714	4,30
Ferro-silicium — à 90-95 % Si	1,0	6,4	1.000	6,40
Ferro-manganèse — à 18-20 % Si	15	27	67	1,80
Ferro-manganèse — à 70-75 % Si	6	19	167	3,15
Ferro-chrome — à 10 % C	3,5	10	286	2,90
Ferro-chrome — à 1 % C	1,8	14	555	4,05
Ferro-tungstène	2,5 à 3,5	7	400 à 286	2,7
Silico-calcium	1,5	»	667	»
Silico-aluminium	1,0	»	1.000	»
Silico-manganèse — à 10 % Si et 20 % Mn	7,5	16,6	133	2,2
Silico-manganèse — à 10 % Si et 70 % Mn	4,6	11,4	217	2,5
Silico-manganèse — à 25 % Si et 50 % Mn	3,0	8,0	333	2,7

(1) D'après G. Flusin (*La Houille Blanche*, septembre-octobre 1918, p. 300).

sortie du four. Le mieux pour cela, est d'employer des lingotières ayant une forme peu évasée (*fig.* 71). On peut également atténuer l'oxydation du métal en recouvrant le trou de coulée du four, dès le premier jet de métal liquide, d'une piéce semi-cylindrique *a* en matière réfractaire qui protège celui-ci de l'action oxydante de l'air ou, en tout cas, diminue sensiblement la surface active des éléments en contact.

Dépenses d'énergie et de matières concernant la fabrication des produits électrothermiques. — Il est assez difficile de donner des chiffres rigoureusement exacts sur ces données ; elles sont en effet assez variables suivant les années et aussi suivant le type et la puissance des appareils d'élaboration ; le mode de fonctionnement de ces derniers et la nature des matières premières employées jouent également un rôle important dans l'établissement des prix de revient et des rendements.

Les valeurs indiquées dans le tableau ci-contre (p. 61), établi par G. Flusin, constituent un barême moyen pour des conditions normales d'exploitation et pouvant être modifiées dans la suite. Les productions sont rapportées au kilowatt-jour (24 heures) et non point, comme on le fait souvent à tort, au kilowatt-an ; cette dernière unité semble, en effet, devoir être écartée pour le moment, car elle manque encore de précision.

CHAPITRE II

ÉLECTRODES

Qualités que doivent posséder les électrodes. — On donne le nom d'*électrodes*, dans les industries électrothermiques, aux conducteurs qui, sous une forme quelconque, mettent en relation électrique le circuit extérieur avec les matières réagissantes du four. Leur nature physique et chimique, leur position dans le four, leurs propriétés électriques et mécaniques, leur mode de fabrication, exercent une grande influence sur la qualité des produits obtenus et le rendement atteint; aussi ne faut-il pas s'étonner des soins avec lesquels on entoure leur fabrication et des nombreux essais qu'elles nécessitent en vue de satisfaire pleinement les exigences des multiples productions actuelles de l'électrométallurgie.

Les électrodes doivent présenter les qualités suivantes :

a) Être réfractaires afin de ne pas être détruites par l'action calorifique du courant et de l'arc électrique (2.800° environ). Le carbone étant le corps le plus réfractaire connu (il ne fond pas aux plus hautes températures et se volatilise seulement dans l'arc électrique) répond bien à cette fabrication;

b) Être bonnes conductrices de l'électricité à toutes températures;

c) Être médiocrement conductrices de la chaleur afin de ne pas disperser à l'extérieur du four une fraction importante de la chaleur produite dans ce dernier;

d) N'exercer aucune action chimique nuisible sur les réactions qu'on désire provoquer dans le four.

Nous verrons plus loin que, par l'ensemble de ses caractères, le carbone est à peu près la seule substance qui réponde à ces divers *desiderata* pour la plupart des fabrications électrothermiques. Certaines industries spéciales ont cependant montré la nécessité et la facilité d'emploi de corps différents, en particulier de certains métaux et alliages, voire même de composés mixtes constitués par des mélanges appropriés, qui donnent de meilleurs résultats que les électrodes de carbone pour les produits en vue.

On peut donc classer les électrodes pour fours électriques en deux catégories bien distinctes : 1° *électrodes en carbone* (carbone amorphe et carbone graphitique) ; 2° *électrodes métalliques* et *mixtes*.

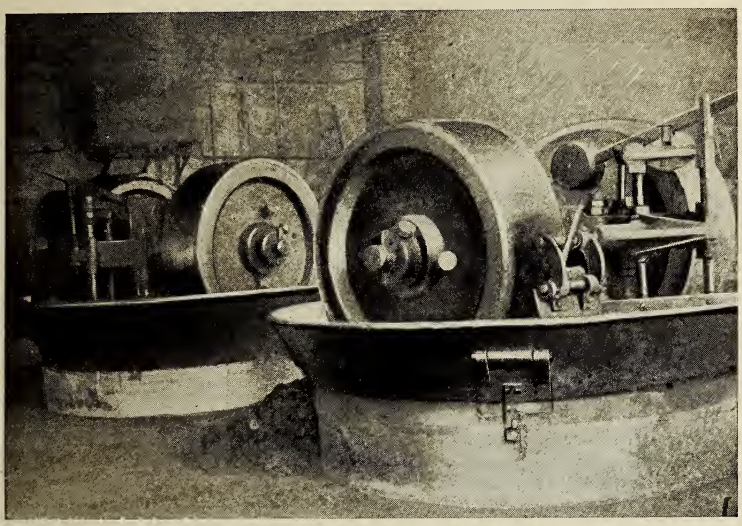
§ I. — ÉLECTRODES EN CARBONE

Les premiers charbons destinés aux opérations électrométallurgiques étaient formés d'un mélange d'anthracite, de charbon bitumineux et de goudron. On façonnait l'ensemble sous pression dans des moules et l'on cuisait à 1 000° environ. Ces charbons étaient très impurs, peu compacts et médiocrement conducteurs.

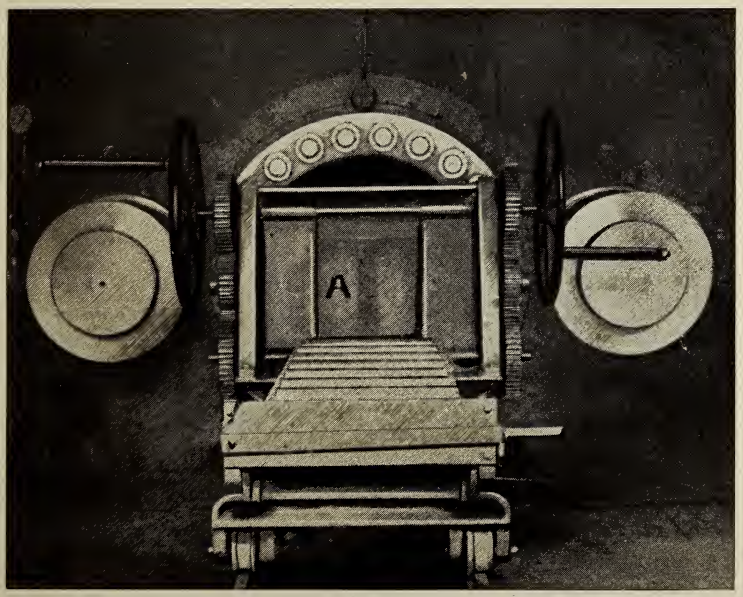
On est arrivé à obtenir de meilleures électrodes, très dures et suffisamment conductrices, en augmentant la pression après moulage et en graphitant partiellement ou totalement les charbons employés à leur fabrication. Actuellement, il existe plusieurs procédés qui permettent d'obtenir des électrodes composées, soit de carbone amorphe, soit de carbone graphitique, soit même de graphite pour ainsi dire pur.

Électrodes en carbone amorphe : fabrication. — Ces électrodes sont fabriquées par les électrométallurgistes eux-mêmes ou par des usines spéciales, munies d'un outillage important en vue de fournir tous les produits que nécessite l'industrie.

La fabrication comprend essentiellement les opérations suivantes : le choix des matières premières, leur calcination et leur purification chimique s'il y a lieu, le mélange et le brassage suivis du moulage de la pâte avec le liant, enfin la cuisson à haute température du bloc obtenu.



1. Broyeurs à meules pour pâte à électrodes.



2. Presse à électrodes prismatiques. — Vue en avant (A, électrode).

Matières premières. — Comme matières premières, on emploie le charbon des cornues à gaz, l'anthracite, le coke de goudron ou de pétrole. La base de la fabrication est une substance riche en carbone et contenant le moins possible de cendres et de matières volatiles. L'agglomérant est du goudron déshydraté ou du brai sec. Depuis quelques années, on emploie aussi un produit intermédiaire entre ces deux substances, spécialement destiné à la fabrication des électrodes; il est demi-fluide à la température ordinaire et est désigné sous le nom de brai électrolytique.

Le *charbon de cornue* est peu employé dans les usines à aluminium, parce qu'il est généralement trop riche en silice à cause des fragments de pâte réfractaire qui y restent adhérents. Par contre, on l'emploie assez fréquemment dans les usines électrosidérurgiques, la présence de la silice ne présentant pas les mêmes inconvénients. Le traitement chimique, qui consiste en une digestion à chaud avec une solution caustique concentrée suivie d'un lavage par une solution faible, diminue considérablement le pourcentage des cendres ; c'est ce que montrent les chiffres ci-dessous :

ÉLÉMENTS DES CENDRES	ÉCHANTILLON N° 1		ÉCHANTILLON N° 2	
	Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
Silice	0,91 %	0,20 %	1,13 %	0,16 %
Oxyde ferrique	0,62	0,26	0,86	0,19
Alumine	0,41	0,08	0,60	0,36
Chaux	0,17	»	»	»
TOTAL	2,11 %	0,54 %	2,59 %	0,71 %

La quantité de cendres passe ainsi respectivement de 2,11 et 2,59 % à 0,54 et 0,71 %, chiffres qui correspondent à une teneur pratiquement acceptable.

L'*anthracite* fourni par certains gisements avec une pureté exceptionnelle est employé sans traitement. Mais généralement, il donne des produits tirant plus de 2 % de cendres, dont 0,35 % au moins de silice; ce dernier chiffre est inadmissible pour la fabrication de

l'aluminium. Purifié, il donne le pourcentage suivant de cendres, avant et après traitement :

ÉLÉMENTS DES CENDRES	ÉCHANTILLON N° 1		ÉCHANTILLON N° 2	
	Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	Après traitement
Silice	5,00 %	0,85 %	0,78 %	0,20 %
Oxyde ferrique	1,06	0,25	0,32	0,12
Alumine	2,02	»	0,43	0,12
Chaux et magnésie	1,16	0,20	0,53	1,13
TOTAL	9,24 %	1,30 %	2,06 %	0,57 %

L'échantillon N° 1 est un anthracite écossais, et l'échantillon N° 2 un anthracite gallois. Les limites admises pour les impuretés sont de 0,5 % de silice et 0,2 % d'oxyde de fer. On voit l'avantage du traitement chimique pour l'abaissement du pourcentage des cendres. En général, l'anthracite est d'abord dégazé dans un four classique à gaz d'éclairage, le gaz produit venant brûler sous la grille.

Le *coke de pétrole* est la matière première la plus employée ; sa teneur en cendres varie entre 0,5 et 2 %, suivant la provenance. Les cokes des pétroles d'Amérique en contiennent ordinairement peu ; ceux de Roumanie davantage. D'après M. Lodin, il est probable que la teneur, à ce point de vue, dépend surtout de la quantité de sable fin entraînée par le pétrole brut. Ils contiennent en outre une proportion très notable de soufre qui peut atteindre 1,25 à 1,50 %. Ils renferment également de 12 à 15 % de matières volatiles qu'on cherche à éliminer aussi complètement que possible avant leur emploi. Dans ce but, on les calcine dans des fours constitués par des cheminées rectangulaires en briques : le coke est introduit par le sommet et on le retire à la base. On fait des charges de 100 kilogrammes toutes les deux heures, et on en retire 50 kilogrammes toutes les heures; le coke reste plusieurs heures dans l'appareil; aussi le rendement est-il faible : environ 70 %, le complément étant brûlé. En opérant la calcination dans des cornues horizontales, on ne perd que 20 % de la matière première, mais le

chauffage est plus coûteux. Après cette opération, le coke contient encore de 0,5 à 0,7 % de cendres, consistant principalement en 0,5 % environ de silice, 0,15 % d'oxyde de fer et d'alumine et 0,05 % de sels de soude solubles.

Les *cokes de goudron* ont à peu près les mêmes caractères que les cokes de pétrole et sont traités de la même façon ; mais ils sont beaucoup moins abondants sur le marché.

Quant au *graphite*, il est simplement séché à l'étuve. Nous verrons du reste plus loin que les graphites naturels sont rarement utilisés comme matière première ; on leur préfère les graphites artificiels produits directement par la graphitisation des électrodes.

Broyage et malaxage. — Quelle que soit la variété de carbone utilisée, les morceaux obtenus sont réduits en fragments de la grosseur d'un œuf dans un concasseur constitué par deux mâchoires en acier striées et oscillantes (procédé Girod). Ces fragments sont ensuite déversés dans une trémie qui les distribue à un broyeur à boulets. Celui-ci est constitué par un cylindre horizontal en tôle perforée animé d'un mouvement de rotation autour d'un arbre placé suivant son axe ; la charge de broyage comprend les boulets qui roulent à l'intérieur du cylindre et sont entraînés dans son mouvement. La proportion de grains fins et gros doit être telle qu'on obtienne une électrode de grande densité avec une porosité déterminée, indice d'une conductibilité électrique et calorifique satisfaisantes. Sur 100 grains, la proportion doit être approximativement la suivante :

Passant au tamis n°	100	40	grains.
— —	60	15	—
— —	30	20	—
— —	16	15	—
— —	8	10	—

Le coût du broyage est de 3 fr. 50 à 5 francs la tonne.

A la sortie des appareils de broyage, la poudre de charbon est mise en sacs qui sont pesés exactement, puis additionnée de goudron. Cette opération s'effectue, soit mécaniquement, soit à la

main. De toutes façons, la proportion d'agglomérant doit être aussi faible que possible. Autrefois, elle était de 30 % environ du poids de coke employé, chiffre encore en usage dans quelques usines ; dans d'autres, on n'emploie que 10 à 12 % de goudron. Il semble que ce dernier chiffre soit suffisant lorsqu'on fabrique les électrodes par étirage mécanique sous très forte pression. Les pâtes riches en goudron, et par suite plus plastiques, sont celles qui conviennent pour les électrodes moulées à la main et sous une faible pression.

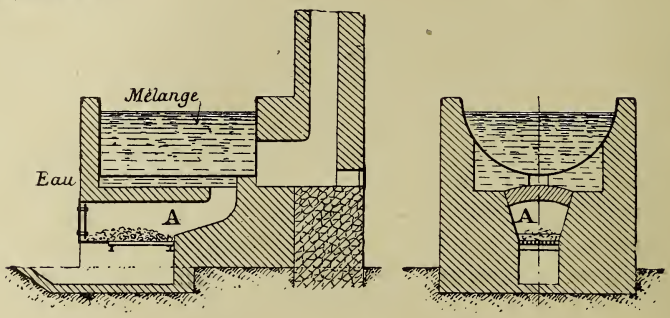


Fig. 72 et 73. — Installation pour le malaxage à la main de la pâte à électrodes (coupes longitudinale et transversale).

Dans le pétrissage mécanique, le malaxage s'effectue dans des appareils à ailettes, le goudron étant préalablement déshydraté et chauffé dans une bâche avec serpentin intérieur à vapeur. Le mélange, simplement refroidi sur le sol et se présentant sous forme de pâte, est alors trituré dans des broyeurs à meules (Pl. V, 1) par écrasement et retournement simultanés, de manière à donner une masse parfaitement homogène [1].

Dans certaines usines, la chambre du mélange est chauffée à la vapeur, et l'on élève la température à 90° au moment de l'extraction de la pâte, celle-ci étant retirée de l'appareil au moyen d'une vis sans fin ; les malaxeurs contiennent environ 250 kilogrammes de mélange.

[1] Un grand nombre des figures de ce chapitre sont extraites de notre étude sur « Les Electrodes de fours électriques », parue dans le *Génie Civil* (N° des 4, 11 et 18 août 1917). Nous remercions M. A. Dumas, directeur de cette publication, d'avoir bien voulu mettre les clichés à notre disposition.

Le goudron utilisé est un goudron demi-lourd. Pour la confection des électrodes mobiles, il peut contenir de 40 à 45 % de matières volatiles ; pour les électrodes fixes, celles, par exemple, constituant la sole des fours, on emploie un goudron plus fluide, contenant jusqu'à 60 % de matières volatiles. Sa qualité se contrôle par la mesure de la fluidité à 115°. Cette dernière est en rapport avec le pourcentage d'éléments volatils; on la mesure, soit à l'aide d'un tube capillaire, soit par le point de flexion d'une tablette de goudron d'une section déterminée. La connaissance de la densité n'apporte aucune indication utile à ce point de vue.

Dans le pétrissage à la main, on fait usage d'installations très simples (*fig.* 72 et 73). Mais, tandis qu'avec les malaxeurs mécaniques on peut se dispenser de chauffage extérieur car la chaleur dégagée par le frottement des ailettes est suffisante pour échauffer le mélange, le chauffage est nécessaire dans les appareils à main. Dans ce cas, le malaxeur peut être chauffé, soit par un foyer extérieur A, comme le montrent les figures 72 et 73, soit par une enveloppe de vapeur, soit par un radiateur électrique. Ce dernier procédé est le plus recommandable dans les installations où l'énergie électrique coûte bon marché, comme c'est le cas de la plupart des usines électrométallurgiques qui fabriquent elles-mêmes leurs électrodes.

Moulage et cuisson. — Vient ensuite l'opération du *moulage*. On a recours à des presses-filières, présentant une grande analogie avec celles qui servent à la confection des tuyaux de plomb et qui agissent à raison de 300 kilogrammes par centimètre carré de section. La masse extraite des malaxeurs est transportée encore chaude dans ces presses, qui fonctionnent électriquement ou hydrauliquement. La presse (*fig.* 74 et pl. V, 2 et VI) peut comprimer 30 à 40 blocs à l'heure. L'étirage mécanique sous pression fournit directement des prismes carrés ou ronds assez longs pour qu'ils puissent donner, par sectionnement, plusieurs électrodes simultanément. Mais le moulage s'effectue aussi dans des moules en fonte, de la forme des électrodes, la pâte étant comprimée à l'aide d'une presse hydraulique. Plus simplement encore, dans les usines où cette fabrication est accessoire, on pilonne la pâte dans un moule en

fonte à l'aide d'un pilon électrique ou pneumatique, ou même à la main. Dans ce cas, la proportion d'agglomérant est portée à son maximum.

Les électrodes, dans cet état, sont dites « crues ». Elles ont acquis leur forme définitive, mais, pour leur emploi, elles demandent à être cuites à haute température afin d'être débarrassées des matières volatiles, d'acquérir de la dureté, de devenir plus compactes

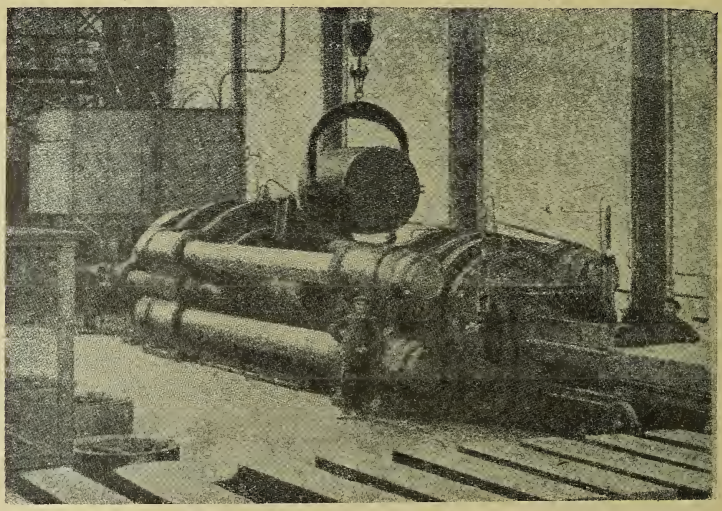


Fig. 74. — Presse à filer de 6.500 tonnes
(Usines de la Société des Carbures métalliques).

et d'avoir une conductibilité électrique suffisante. On les laisse donc reposer un ou deux jours, puis on les soumet à la cuisson dans un four à gazogène du genre des fours à briques; le goudron agglomérant est ainsi éliminé ou transformé en carbone. Pour cette cuisson, les électrodes sont disposées dans des creusets en terre réfractaire à raison de six par chambre; le four est continu, c'est-à-dire que la température est portée progressivement jusqu'à 1.300°, pour être ramenée aussi graduellement à une centaine de degrés.

Les fours comprennent deux rangées juxtaposées de chambres qui reçoivent des récipients cylindriques en terre réfractaire con-

tenant eux-mêmes les électrodes. On modifie à volonté la circulation des gaz dans les chambres en déplaçant les tubes de raccordement.

Certaines usines emploient des fours à chambre de combustion fixe et à sole mobile. Ils sont plus coûteux d'installation que les précédents, mais pour une production journalière importante ce sont encore les plus économiques.

Pour les cuissons ordinaires, on se contente souvent de fours à moufle à marche intermittente ou de fours à réverbère analogues à ceux à réchauffer employés en métallurgie. Dans ce cas, les électrodes sont disposées parallèlement sur la sole du four et recouvertes d'une couche de poussier de coke garnie à son tour d'une épaisseur de plusieurs centimètres de sable fin; ces substances ont pour but de les garantir de la combustion superficielle.

Les électrodes restent de huit à dix jours au four de cuisson, pour le chauffage, la cuisson proprement dite et le refroidissement. Ce dernier doit être très lent et progressif pour éviter les ruptures au moment de l'emploi. Une fois complètement refroidies, les électrodes sont prêtes à être mises en magasin pour l'utilisation ou l'expédition. Leur densité, qui était de 1,5 environ avant la cuisson, atteint de 1,60 à 1,65 après l'opération. La porosité est de 18 à 20 %.

Électrodes graphitiques. — La fabrication de ces électrodes est basée sur la transformation, à très haute température, du carbone amorphe en graphite; mais il y a lieu d'y ajouter celle des composés carburés faisant partie du mélange initial, ces deux actions pouvant se produire simultanément. Elle est réalisée par deux procédés différents :

Procédé Girard et Street. — Ce procédé est exploité par la Société française « Le Carbone ». On se sert d'un four électrique constitué (*fig.* 75) par un bloc en matière réfractaire renfermant un parallélépipède de charbon A percé d'une cavité qui constitue la chambre de chauffe. Suivant l'axe du four se trouve un orifice cylindrique ou rectangulaire, sorte de canal dans lequel on introduit la pâte charbonneuse à transformer en graphite *ab*. Celle-ci

est animée d'un mouvement de translation, qui lui fait traverser le four avec une vitesse déterminée et régulière.

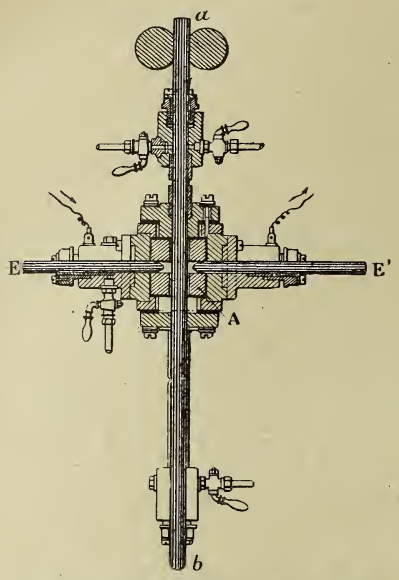


Fig. 75. — Four Girard et Street pour la fabrication des électrodes graphitiques.

Un second canal, perpendiculaire au premier et aboutissant aussi à la chambre de chauffe, sert à loger deux électrodes de charbon E, E′ arrivant de chaque côté de la pièce à graphiter et formant ainsi avec elle un double arc. Malgré le mouvement continu de *ab*, on comprend que cet arc puisse se maintenir toujours fixe, en portant la section de l'électrode qu'il embrasse à une très haute température. De plus, étant donnée l'exiguïté de la chambre de chauffe, on peut admettre que la température est sensiblement la même en tous les points de cette chambre.

Le mouvement de translation de la pièce *ab* est produit au moyen de cylindres ou galets d'entraînement actionnés par un moteur électrique. Les électrodes E,E′ et la pièce *ab* sont munies, à leur entrée dans l'appareil, de presse-étoupes destinées à fermer hermétiquement celui-ci dans le cas où l'on voudrait opérer dans un milieu gazeux. L'appareil peut fonctionner sans interruption, les barres à graphiter se succédant elles-mêmes d'une manière continue.

Procédé Acheson. — Ce procédé, utilisé à Niagara-Falls (États-Unis), est basé sur le principe suivant :

Si l'on chauffe à la température du four électrique un mélange de charbon amorphe (coke, anthracite) et d'un oxyde (alumine, silice, oxyde de fer), il se forme un carbure (carbure de silicium dans le cas de la silice) capable d'être dissocié à son tour en car-

bone cristallisé ou graphite et en l'élément libéré par cette dissociation (aluminium, silicium, etc.). Ce dernier peut à nouveau réagir sur une autre quantité de charbon amorphe et transformer ainsi continuellement des masses considérables de cette variété de carbone en graphite [1].

La pratique a montré que l'alumine est la substance la plus active pour provoquer cette graphitisation ; viennent ensuite les oxydes de fer, de manganèse et de silicium (sable). En pratique, ces substances constituent déjà la majeure partie des cendres des charbons amorphes, de sorte qu'il est facile de transformer directement ces derniers en graphite : il suffit de les soumettre, dans des conditions voulues, à l'action calorifique du four électrique, le

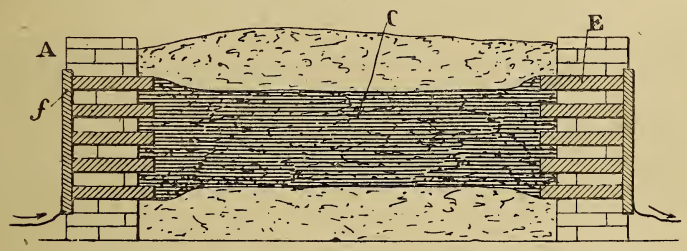


Fig. 76. — Four Acheson pour la fabrication des électrodes graphitiques de grandes dimensions.

carbone amorphe, préalablement moulé et ayant acquis la forme de l'électrode, jouant le rôle de résistance à chauffer. On adopte pour cette opération une densité de courant de 30 à 40 ampères par centimètre carré de section d'électrode.

Le four employé (*fig.* 6) est un immense parallélépipède ayant de 4 à 6 mètres de longueur, environ $1^m,50$ de largeur et $1^m,20$ de hauteur. Les petits côtés du four A sont construits une fois pour toutes et faits de briques réfractaires ayant dans leur ensemble une épaisseur de 50 centimètres. Au centre de chacun de ces murs se trouve une plaque de fer *f* dans laquelle passent les électrodes E.

[1] Tucker et Lampen ont montré que la formation du carbure de silicium (carborundum pur) par la réduction de la silice à l'aide du carbone s'effectue à 1.950° au moment où il prend la forme cristalline. Le carbure ainsi formé se dissocie à 2.220° en silicium et graphite.

L'intervalle séparant ces dernières, d'un même côté de l'appareil, est rempli de poussière de graphite fortement tassée. Le courant arrive de chaque côté du four par de gros câbles reliés directement aux plaques de fer *f*.

Pour fabriquer les électrodes, on commence par préparer, comme pour l'obtention des électrodes en carbone amorphe, le mélange de coke et d'oxyde (oxyde de fer, etc.) ou simplement un anthracite riche en cendres. La masse obtenue est ensuite introduite en C dans le four électrique. Sous l'action du courant, les oxydes se réduisent, forment des carbures qui se dissocient en laissant le carbone de l'électrode à l'état de graphite. Le phénomène se propageant de proche en proche, toute la masse est, après un temps suffisant, transformée en graphite. Les impuretés du mélange initial ne se retrouvent pas dans le produit fabriqué, puisqu'elles servent précisément à la production du phénomène catalytique et se volatilisent ensuite.

En partant d'anthracite à 6 % de cendres, Acheson prétend obtenir des électrodes graphitées dont la teneur en cendres ne dépasserait pas 0,033 %. Il semble que le prix de vente de ces électrodes (environ 2.000 francs la tonne rendue en France) soit la principale raison qui s'oppose à leur adoption par les usines électrométallurgiques françaises et notamment par les usines d'aluminium. Malgré une meilleure conductibilité électrique, il faut du reste remarquer que, par suite du dégagement d'oxygène à l'anode dans cette dernière fabrication, les électrodes en graphite Acheson ne doivent pas avoir une durée sensiblement supérieure à celles des électrodes en carbone amorphe, aggloméré et cuit.

En électrosidérurgie, au contraire, si l'on considère les bien moindres surfaces en contact et la plus grande résistance à l'oxydation des électrodes en graphite, ces dernières semblent avoir la préférence. Il suffit du reste que leur usure ne dépasse pas 40 % de celle des électrodes en carbone amorphe pour qu'il y ait égalité de coût dans l'emploi des unes et des autres.

Les électrodes en graphite présentent ainsi, dans un grand nombre de cas, des avantages réels. Aussi, lorsque l'électrométallurgie aura fait de nouveaux progrès, il est probable qu'un grand nombre de métallurgistes français fabriqueront eux-mêmes des

électrodes graphitiques. Pour agir économiquement, il leur suffira d'utiliser une partie de l'énergie qu'ils puisent dans la houille blanche; ils pourront dans ce but se servir de la puissance supplémentaire disponible dans les périodes de très hautes eaux pour la graphitisation de leur approvisionnement annuel d'électrodes. Il en résultera certainement une économie appréciable.

Dans le dispositif représenté par la figure 77, on place autour du noyau en charbon le mélange de carbone et des matières premières (oxydes, cendres alumineuses, etc.) devant provoquer la formation du carbone graphitique. Le four, plus long que ceux à carborundum (v. 449), a 9 mètres de longueur sur 5 mètres de largeur et 3m,50 de hauteur. Les électrodes *a* sont moulées avec les

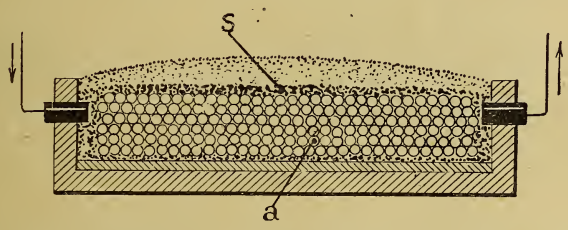


Fig. 77. — Four Acheson pour la fabrication des électrodes graphitiques de petites dimensions.

matières premières, puis soumises à une première cuisson dans des fours ordinaires; elles sont ensuite entourées de charbon granulé S dans les fours électriques qui achèvent leur cuisson en les transformant en graphite. Un four ayant les dimensions indiquées ci-dessus absorbe environ 800 kilowatts.

Le four représenté par les figures 78 et 79 est utilisé par la Société française des électrodes, à Cunissieux (Rhône). Il sert à graphiter les électrodes destinées à la métallurgie ou aux industries électrolytiques (chlore, soude, etc.) pour lesquelles il est utile qu'elles possèdent une conductibilité électrique maximum.

Sur une plate-forme A, formée de briques ordinaires assemblées à sec et posée sur le sol, est montée une enceinte allongée B construite en briques réfractaires de grandes dimensions, ces dernières sont en matières peu conductrices même à une température atteignant 500°. Aux deux extrémités de l'enceinte sont placées

des électrodes courtes et massives C et D, d'une section à peu près égale à celle de l'enceinte.

Sur la base de celle-ci, on étend une couche E de matière non conductrice et peu fusible : alumine, magnésie, bauxite, silice, etc., et, sur cette couche, on en dispose une seconde F faite de matières carbonées peu conductrices à la température ordinaire, mais susceptibles de le devenir à mesure que la température s'élève : coke de gaz, coke métallurgique, coke de pétrole, charbon de bois, anthracite, etc.

C'est sur ce lit que sont disposées verticalement les électrodes G dont on veut graphitiser une partie.

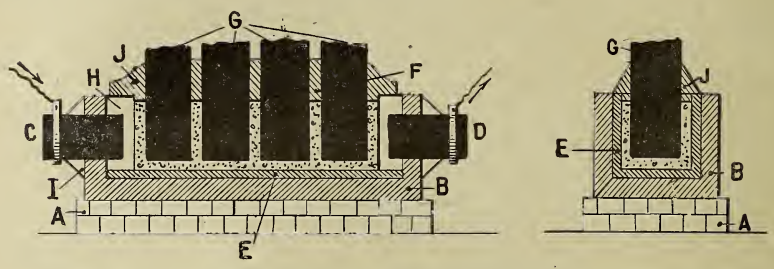


Fig. 78 et 79. — Four à graphiter de la Société française des électrodes (coupe longitudinale et section verticale).

A chaque extrémité de B on entoure l'extrémité des électrodes courtes destinées à amener le courant d'une matière carbonée bonne conductrice H, telle que du coke graphitisé dans une opération précédente. Entre les électrodes à graphitiser est une couche de matière carbonée peu conductrice F qui se trouve aussi contre ces électrodes dans le sens longitudinal de l'enceinte. On protège les parois longitudinales de celle-ci par une couche de la matière inerte peu conductrice E qui a servi à faire le premier lit.

Pendant l'opération, on recouvre jusqu'à une certaine hauteur les électrodes G avec une matière inerte peu conductrice et exempte de silice J : charbon de bois mêlé de chaux, de carbonate de chaux, de magnésie, de magnésite ou d'alumine.

Les électrodes C et D amenant le courant pénètrent dans les extrémités de l'enceinte à travers des plaques de tôle embouties, formant une sorte de bouclier I, dans lesquelles on comprime à sec

de l'argile ou une poudre calcaire destinée à empêcher la combustion des électrodes. On peut aussi empêcher cette combustion en entourant la partie extérieure de ces électrodes d'une toile d'amiante sur laquelle on fait couler un abondant courant d'eau. On fait passer le courant à travers l'ensemble ainsi constitué, qui forme un véritable four à résistance, genre Acheson.

Pour un ensemble atteignant 10 mètres de longueur, on débute par 1.000 ampères et 120 volts. La différence de potentiel aux bornes descend rapidement à 60, puis 30 et 20 volts ; on se tient à ce chiffre en laissant monter le débit à 5.000, 6.000 ampères ou plus. On maintient cette allure pendant 10 heures ; on coupe le courant, on laisse refroidir 12 heures. On retire ensuite les électrodes qui sont encore à une température de 600 à 900° et on les met refroidir dans des étouffoirs en tôle en les entourant d'une matière pulvérente non siliceuse et infusible : poudre de coke ou matière calcaire.

L'énergie électrique n'étant ici qu'un agent calorifique, on en réduit l'emploi au minimum en portant au four à graphitiser les électrodes encore chaudes sortant du four où elles ont été cuites.

Afin de rendre totalement utilisables les électrodes graphitisées, on creuse dans la tête à graphitiser une cavité qu'on taraude avant la première cuisson. Cette cavité peut être faite après la graphitisation si l'on trouve un inconvénient à la pratiquer avant. Lors de l'emploi des électrodes, la résistance provenant du contact défectueux de la nouvelle électrode vissée dans le moignon taraudé de l'électrode usée, compense la haute conductibilité de la tête graphitisée et permet ainsi la combustion totale de l'électrode dans le four où elle doit être employée.

Propriétés et utilisation. — Les propriétés physiques des électrodes ont une grande influence sur leur manière de se comporter lors de leur emploi. Il faut notamment attacher une certaine importance à leur poids spécifique, leur résistance mécanique, leur sonorité, leur dureté, leur densité, leur conductibilité électrique et calorifique. Leur valeur industrielle dépend surtout de la pureté des matières premières employées et de la finesse de pulvérisation de ces dernières, de la proportion d'agglomérant, de la pression au

moulage et au filetage, de la cuisson, enfin de la composition et surtout du pourcentage de cendres et de matières volatiles.

Densité, dureté, état de la surface. — La *densité* des électrodes varie entre 1,45 et 1,6. Elle se mesure très facilement, surtout pour les électrodes de grandes dimensions : il suffit de les peser entières et de calculer le volume d'après les dimensions. On obtient ainsi la *densité apparente*, c'est-à-dire la densité du charbon sans tenir compte des vides séparant les grains agglomérés ; elle peut être influencée par le procédé employé pour le moulage et le pilonnage, mais elle est en rapport avec la résistance mécanique de l'électrode et permet, en outre, une évaluation assez exacte de son degré de désintégration en service. On peut aussi la mesurer très exactement à l'aide de fragments qu'on pèse et dont on prend le volume exact, à l'aide d'une éprouvette graduée si l'échantillon est assez régulièrement cylindrique, ou à l'aide de notre densivolumètre s'il est de forme quelconque ou irrégulière (1).

La *densité réelle*, c'est-à-dire celle de la substance même dépourvue de pores, donne des indications plus précises, surtout en ce qui concerne la pureté de composition de l'électrode; elle augmente notamment en raison inverse de la teneur du charbon en hydrogène. L'échantillon à mesurer est placé dans un flacon à densité, puis on fait le vide à 5 millimètres de mercure pour chasser les bulles d'air. La précision du résultat est de 0,5 $^0/_0$, c'est-à-dire que la mesure est exacte à 1 deux-centièmes près.

Les bonnes électrodes sont généralement très *dures*. Aussi, lorsqu'on leur donne une forme spéciale, doivent-elles être façonnées avant la cuisson, car les outils les entament difficilement. Leur *surface* doit être aussi unie que possible afin d'assurer un bon contact électrique avec les connexions; il faut, dans ce but, les débarrasser des fragments ou poussières de charbon avant de procéder à la fixation du porte-électrode.

Propriétés mécaniques. — Par des variations brusques de tem-

(1) J. Escard, Sur un densivolumètre à niveau applicable à la détermination de la densité des produits industriels (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CLIV, 6 mai 1912, p. 1242, et *Annales de Chimie analytique*, t. XVII, n° 10, 15 octobre 1912, p. 368).

pérature, les électrodes peuvent se briser. Ce caractère de *fragilité* permet de se rendre compte des défauts de la fabrication. Autrefois, les ruptures étaient une cause fréquente et sérieuse de retards et d'ennuis dans les opérations ; il était difficile de déterminer exactement le point de rupture, quoique ce fût généralement aux joints filetés. Actuellement, il est facile de se rendre compte au cours même de la fabrication si une électrode est brisée ou non : pour cela une barre est enfoncée dans le four du côté opposé à l'électrode à travers un regard et, au même moment, on frappe cette dernière sur ses extrémités avec un marteau. On écoute simplement le bruit, un bruit sonore indiquant qu'il n'y a pas de rupture lorsqu'on provoque un choc. Une rupture est facilement localisée de cette manière puisqu'on peut en déterminer exactement l'endroit et y remédier.

Les électrodes graphitiques, quoique moins résistantes à la traction que les électrodes en carbone amorphe, sont moins cassantes. Cela provient en grande partie de la très haute température à laquelle elles sont portées pendant la fabrication. Le refroidissement est en outre conduit de façon à donner à l'électrode une sorte de recuit, qui la met à l'abri des chocs thermiques par des alternatives brusques de chaud et de froid. Ce recuit améliore la conductibilité calorifique du graphite et le rend plus homogène ; le résultat pratique est de produire une égalisation plus prompte des températures au sein de la masse de l'électrode et de rendre les dilatations et contractions plus régulières et plus uniformes. Les pertes sont alors très réduites et le rendement du four augmenté.

Caractères chimiques. Composition, impuretés. — Le carbone étant un réducteur peut entrer en réaction avec les oxydes métalliques en fusion ou en commencement de fusion dans le four et provoquer ainsi des réactions non prévues; de plus, il peut carburer plus ou moins les produits fabriqués. Cette propriété constitue une gêne évidente dans l'emploi des électrodes de carbone pour la fabrication de certains produits ; aussi, dans les fours d'affinage, constitue-t-on parfois les électrodes par des blocs métalliques formés par le métal à affiner. Lorsqu'on emploie des électrodes de carbone, l'opération de décarburation des fontes est plus

ou moins complexe, d'une part l'électrode pouvant carburer plus ou moins le bain, d'autre part le laitier oxydant enlevant une certaine quantité de carbone au métal. Par la pratique, on arrive cependant à obtenir une action oxydante du bain du laitier plus grande que l'action carburante des électrodes : on atteint ainsi le degré voulu de décarburation.

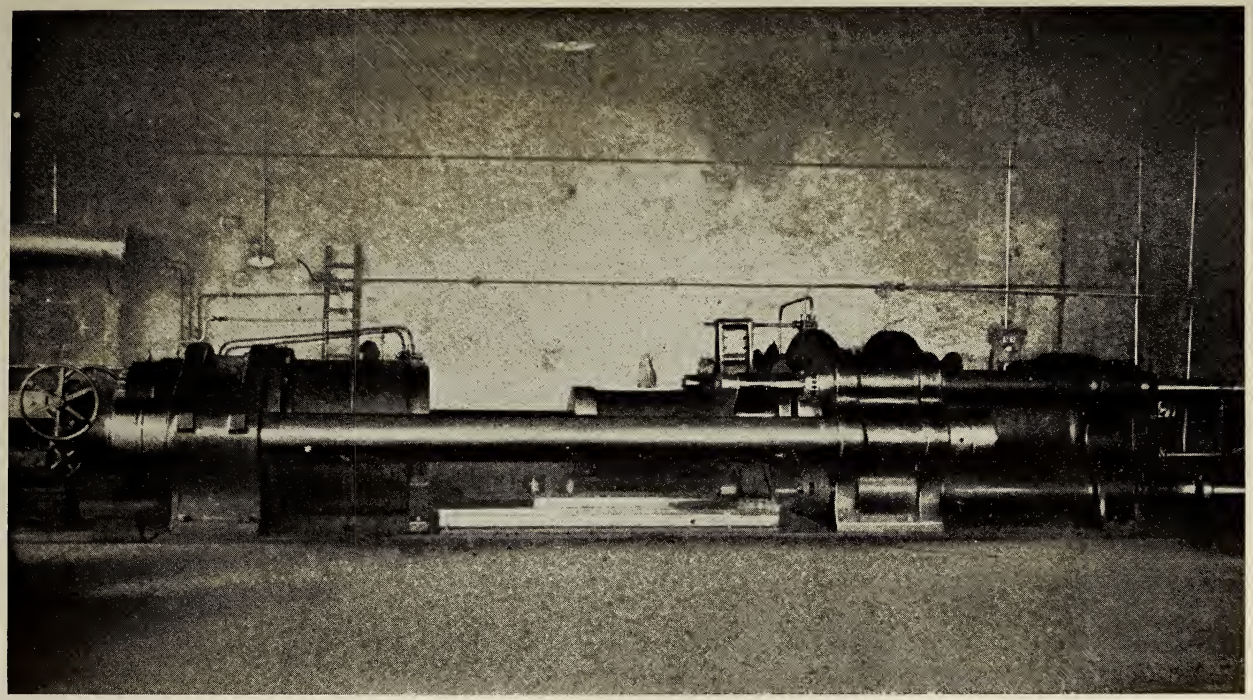
Les *impuretés* contenues dans les électrodes sont parfois fort gênantes. Le soufre, notamment, peut nuire à la qualité des fontes. Avec les consommations d'électrodes en électrosidérurgie, tout le soufre passe à peu près dans la fonte, ce qui introduit dans ces dernières de 0,005 à 0,006 °/₀ de soufre. Celui-ci dépasse parfois 1 °/₀ dans des électrodes vendues cependant comme première qualité. C'est ce que montrent les analyses ci-dessous se rapportant à un lot d'électrodes provenant, la première d'une maison suédoise, la Société Höganäs-Billesholm, la seconde d'une maison allemande, la Plania-Werke, de Ratibor (Silésie). Les analyses ont donné :

	N° 1.	N° 2.
Cendres	3,96 °/₀	2,80 °/₀
Soufre total	1,06	0,79
Phosphore total	0,006	0,008

Les éléments des cendres étaient les suivants :

	N° 1.	N°
SO^3	0,97 °/₀	0,44 °/₀
P^2O^5	0,37	0,63
SiO^2	42,00	37,80
Alcalis	0,45	1,21
CaO	10,20	6,08
MgO	2,16	2,62
Fe^3O^4	21,70	28,04
Al^2O^3	19,80	21,22
Mn^3O^4	0,38	0,52
TOTAL	98,03 °/₀	98,56 °/₀

Malgré une cuisson prolongée, les électrodes contiennent de 0,25 à 0,40 °/₀ d'hydrogène, en outre de la proportion de cet élément correspondant à l'eau hygrométrique absorbée après refroi-



Presse à électrodes prismatiques (Usines électrométallurgiques P. Girod). — Vue en longueur.

dissement. La proportion d'eau varie généralement entre 0,25 et 0,35 %.

Nous donnons ci-dessous l'analyse d'un lot important d'électrodes en carbone amorphe destinées à la fabrication de l'aluminium :

Carbone fixe		97,11 %
Soufre		0,49
Cendres	SiO^2	0,55
	Fe^2O^3	0,44
	Divers	0,41
Humidité		0,35
Hydrogène		0,23
Matières volatiles diverses		0,42
TOTAL		100,00 %

Voici enfin, d'après Ch. Louis, trois analyses élémentaires de compositions-types satisfaisantes au point de vue des éléments entrant comme matières premières :

	Anthracite.	Coke de pétrole.	Charbon de cornue.
Carbone fixe	95,0 %	98,0 %	94,6 %
Cendres	2,5	0,2	3,8
Matières volatiles	1,8	0,8	0,8

Conductibilité calorifique et électrique. — Les électrodes de carbone conduisent moins bien la chaleur que les métaux. Cela permet, pour une électrode de $0^m,50$ par exemple, et sans aucun artifice, de maintenir entre ses deux extrémités une différence de température voisine de 1 500°. D'après plusieurs auteurs, et notamment Hœring, la conductibilité calorifique du graphite diminuerait assez rapidement à mesure que la température s'élève, tandis que celle du carbone amorphe s'accroît. Pour des électrodes fonctionnant à 1400° C dans le four, avec une extrémité refroidie par une circulation d'eau, on aurait les valeurs comparatives suivantes pour l'expression numérique de la conductibilité : 0,34 pour les électrodes de graphite (procédé Acheson) et 0,17 pour celle de carbone amorphe, celle du cuivre représentant l'unité de conductibilité calorifique.

Le charbon est moins bon conducteur de l'électricité que les

métaux, mais, contrairement à ces derniers, sa conductibilité augmente avec la température. Cette propriété est intéressante, car elle permet d'augmenter la densité de courant dans une électrode en charbon sans que l'échauffement en résultant atteigne une valeur trop élevée. A froid, la résistivité des électrodes de carbone amorphe oscille entre 5 000 et 7 000 microhms-centimètre; à chaud, elle est considérablement diminuée. D'autre part, elle augmente avec la proportion d'agglomérant employé lors de la fabrication, mais diminue si l'on augmente la pression au moulage et la température de cuisson. Nous donnons ci-dessous la valeur de la résistivité en ohms de divers charbons employés comme électrodes, les chiffres indiqués concernant des tiges rapportées à 1 mètre de longueur et 1 millimètre carré de section :

	A froid.	A chaud.
Graphite Acheson.....	37,45	14,06
— —	21,90	15,56
Charbon de cornue.....	54,73	56,88
Graphite de Ceylan.....	56,84	6,09

La haute conductibilité électrique des électrodes en graphite permet l'emploi de courants de densité plus élevé ou, ce qui revient au même, d'électrodes de section moindre pour des densités de courant égales. Cela est un avantage, non seulement au point de vue de l'économie de la matière, mais aussi quant à la diminution de la surface d'électrode exposée à l'action oxydante des produits du four. Les électrodes de graphite ont ainsi une durée plus longue avec des dimensions moindres.

La mesure de la résistivité des électrodes s'effectue régulièrement au cours de la fabrication en prélevant des échantillons. A cet effet, plusieurs méthodes sont en usage. L'une, très simple, consiste à faire passer à travers une longueur déterminée d'électrode un courant dont l'intensité est donnée par un ampèremètre. On mesure la chute de voltage aux deux extrémités de l'électrode. La valeur de la résistivité est donnée par le rapport du voltage à l'intensité. L'autre méthode, plus délicate, consiste à mesurer la résistance à l'aide d'un pont double Thomson; elle donne des résultats beaucoup plus précis.

Bien entendu, dans ces mesures le courant d'essai doit être assez faible pour ne pas échauffer le charbon. La résistance des contacts peut être supprimée en creusant aux extrémités des charbons des petits godets qu'on remplit de mercure. Ajoutons qu'on cherche parfois à diminuer la résistivité des électrodes par l'emploi de lames ou de tiges métalliques qu'on introduit dans l'axe des prismes ou cylindres. On constitue ainsi des âmes conductrices qui augmentent à la fois la conductivité et la résistance mécanique (V. ELECTRODES MIXTES, p. 119).

Densité de courant. — On admet pour la densité de courant une valeur maxima moyenne de 3 à 4 ampères par centimètre carré de section. A l'aide de refroidisseurs on peut arriver exceptionnellement à 10 ampères ; mais ce dernier chiffre est une limite maxima qu'il est impossible de dépasser avec les électrodes ordinaires en carbone amorphe dans une marche continue. Les électrodes en graphite peuvent supporter jusqu'à 20 ampères ; elles sont donc d'un grand secours dans les fours où l'on doit atteindre une très haute température, c'est-à-dire où les opérations nécessitent une grande puissance dans une petite capacité.

La limite de densité de courant que peut supporter une électrode est en rapport avec la pression apportée lors de sa fabrication ; cette pression, en serrant plus ou moins les molécules de carbone, fait en effet varier dans de grandes limites la valeur de la résistivité.

Forme, dimensions, groupement, position dans les fours. — On donne aux électrodes une section circulaire, carrée ou rectangulaire. La forme adoptée, comme la longueur, varie avec les applications. A la fabrique d'Ugine (Savoie), les électrodes rondes ont de 28 à 35 centimètres de diamètre, les électrodes carrées de 25 à 33 centimètres de côté, avec une longueur commune de $1^m,60$ à $1^m,80$.

La section est limitée par la nature des fours et les moyens dont disposent les industriels. Les grandes sections simplifient les manœuvres en permettant de réduire le nombre des électrodes, mais la solidité mécanique se trouve réduite, le poids de chaque unité

pouvant atteindre une valeur considérable ; dans le cas de rupture, on peut avoir alors à retirer du bain en fusion des fragments très lourds, faute de quoi une charge entière peut se trouver perdue par refroidissement ou, dans le cas de l'acier, par carburation. L'emploi simultané de plusieurs petites électrodes offre l'avantage de pouvoir augmenter la densité de courant par unité, mais on est obligé, par la nécessité de conserver un certain espace entre les électrodes, de réduire la section totale, d'où une diminution de la production journalière ; la section de chaque unité, dans ce cas, ne dépasse pas 8 à 10 centimètres. On les dispose alors sur plusieurs rangées, soit quatre rangées de 8 ou 9 électrodes chacune dans la fabrication de l'aluminium, ce qui fait par cuve 32 ou 36 électrodes pour une surface totale de $0^{m2},256$ ou $0^{m2},288$ pour le passage du courant. Les charbons de 25 centimètres de côté sont disposés sur deux rangées de cinq chacune.

A Trollhättan (Suède), les fours pour la réduction directe du minerai de fer sont biphasés et les électrodes d'amenée du courant sont au nombre de quatre ; leur section est carrée (pl. VII), avec 66 centimètres de côté, mais chaque électrode se compose en réalité de quatre pièces juxtaposées ayant chacune 33 centimètres de côté. Leur angle avec l'horizon est de 65°. Leur poids est de 1 300 kilogrammes environ par unité de quatre et leur longueur de 2 mètres, sur lesquels 25 centimètres sont perdus en vue d'assurer un contact parfait avec les connexions amenant le courant.

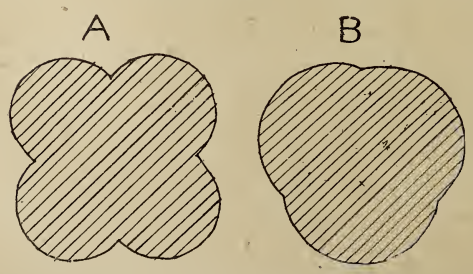


Fig. 80 et 81. — Section d'électrodes de fours à acier Héroult.

A, forme dite en carré arrondi — B, forme dite en triangle arrondi.

Dans certains fours à acier Héroult, les électrodes ont l'une des formes représentés par les figures 80 et 81 ; on arrive ainsi à des densités de courant beaucoup plus élevées qu'avec les formes circulaires, le refroidissement étant plus grand pour une même section.

Dans le four Stassano, utilisé à Turin (Italie) et à Bonn (Allemagne), on fait usage de courant triphasé ; les électrodes A (*fig.* 82), au nombre de trois ou de six suivant la puissance du four (500 à 1 000 chevaux), sont rondes et n'ont que 8 centimètres de diamètre ; elles sont inclinées sur l'horizontale d'une quinzaine de degrés. L'avantage des électrodes rondes est de pouvoir être utilisées presque complètement, malgré l'usure, car il est facile de constituer de nouvelles unités à l'aide de tronçons assemblés par filetage, ce qui est d'une grande économie.

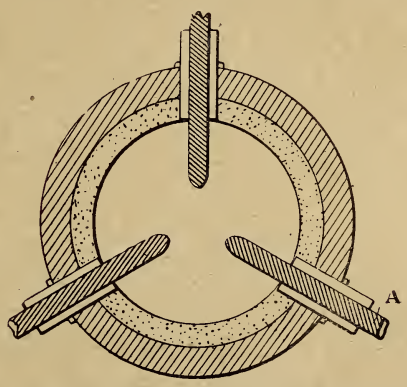


Fig. 82. — Électrodes cylindriques de faible diamètre (80 millimètres) pour four triphasé (four Stassano).

Dans la fabrication des ferro-alliages (p. 398), on emploie de préférence des électrodes de section moyenne. Elles entraînent, il est vrai, pour leur montage un temps plus long, mais la perte de voltage y est moins élevée que dans les grosses. Si, de plus, pendant la marche une électrode se brise sur les quatre ou huit constituant l'ensemble, il suffit d'en changer une seule, tandis qu'avec les grosses électrodes uniques cela occasionnerait une perte de temps et de matière beaucoup plus considérable. Ces avantages, joints à une plus grande conductibilité, ont fait adopter presque partout le couplage de 4, 8 ou 12 électrodes de 25 centimètres de côté environ, avec une densité de 4 ampères par centimètre carré de section ; la longueur varie dans ces conditions entre $1^m,75$ et $1^m,90$.

Les *électrodes-soles fixes*, c'est-à-dire celles qui forment le fond de la cuve, en même temps qu'elles amènent le courant électrique (*fig.* 83), sont formées d'un certain nombre d'électrodes prismatiques M, bien serrées les unes contre les autres et généralement posées sur une forte plaque de fer *f* reliée au câble électrique. La partie supérieure de M forme le fond du creuset et on dame tout autour du pisé de carbone *e* afin d'assurer l'étanchéité des joints.

Cette disposition est adoptée dans plusieurs usines à aluminium.

Parfois les électrodes-soles sont formées d'une seule masse de carbone ou pisé A (*fig.* 84) qu'on moule sur place, la cuve tout entière étant ensuite transportée dans un four de cuisson, ce qui évite le dégagement des vapeurs de goudron au début de la première opération. Dans cette sole sont généralement noyés des conducteurs I qui lui amènent le courant.

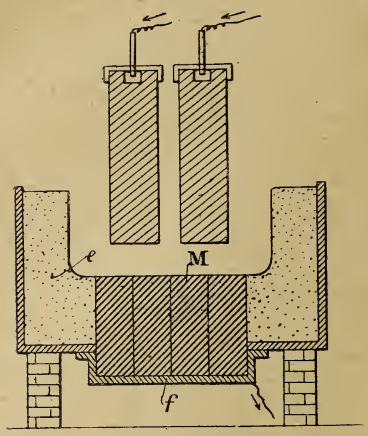


Fig. 83. — Four à électrode-sole fixe (carbures, ferros, aluminium, alliages, etc.).

Le pisé est toujours formé de carbone aggloméré par une quantité plus ou moins grande de goudron ou de brai. On peut employer à cet effet des morceaux d'électrodes provenant de fabrication antérieure. Ces morceaux, cassés d'abord à la massette afin de les réduire à la grosseur d'un poing, sont ensuite passés au meuleton et réduits en poussière. Lorsque ce produit fait défaut, on peut meuletonner du coke ou de l'anthracite; le coke exige un peu plus de goudron pour être aggloméré.

La poussière bien tamisée est chauffée au-dessus de 120° et retournée afin de chasser l'humidité. Après une heure de chauffage environ, on ajoute le goudron ou le brai préalablement chauffés. Afin d'obtenir un mélange de composition bien uniforme, il est utile de ne pas opérer sur des quantités supérieures à 200 ou 300 kilogrammes.

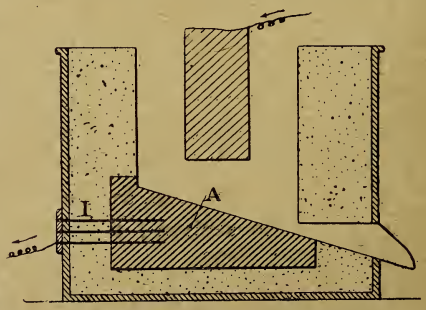


Fig. 84. — Four à électrode-sole fixe pour opérations électrosidérurgiques.

Les proportions de poussière et de goudron sont à peu près les suivantes : pour 500 kilogrammes de poussière, de 100 à 110 kilogrammes de goudron. Le mélange est chauffé et brassé vigoureusement; on peut à cet effet utiliser des pétrins mécaniques. La température varie suivant les constructeurs; les uns prétendent que l'on ne doit pas dépasser 80°, les autres admettent que la température doit être supérieure à 100°. Nous conseillons cette dernière manière de faire ; en effet une température de 80° n'est pas suffisante pour faire dégager les matières volatiles contenues dans le goudron (50 °/₀ environ). Ce sont donc des produits qui se dégageront par la suite et nuisent de ce fait même à la solidité de la sole.

Ce mélange bien chaud est amené dans le four et pilonné au moyen de dames en fer portées au rouge. Au contact du fer rouge, les matières volatiles pouvant rester dans le goudron sont chassées et par conséquent la sole ne doit plus présenter de défaut.

Ce pilonnage doit être exécuté par petites couches et avec grand soin. C'est de lui que dépend la solidité du four et son bon fonctionnement. Par un pilonnage régulier du mélange on assure à la sole une égale conductibilité par unité de surface en tous ses points. La cohésion du mélange provoquée par le pilonnage diminue la résistance du pisé et par conséquent augmente de ce fait le rendement du four.

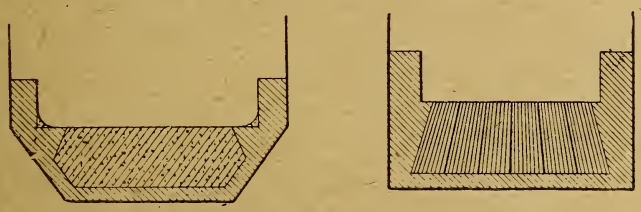


Fig. 85 et 86. — Modes de fixation du pisé dans certains fours à carbure et à ferro-alliages.

Avant de répandre l'aggloméré dans la cavité à remplir, on badigeonne celle-ci avec du goudron. Ce corps assure une adhérence parfaite du pisé aux briques et diminue par conséquent les causes d'accidents pouvant se produire par la présence de fissures dans la sole.

Les figures 85 et 86 montrent la façon d'assurer la fixité du pisé ou des charbons de l'électrode-sole dans certains fours à carbure et à ferro-alliages.

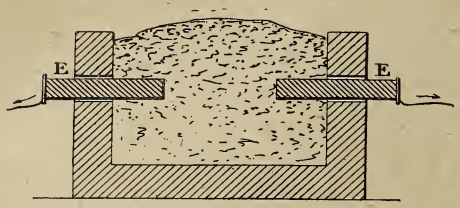


Fig. 87. — Four à résistance avec électrodes disposées horizontalement.

Dans les fours à résistance, tels que ceux utilisés dans la fabrication du carborundum et des charbons électrographiques (*fig.* 87), les électrodes E sont horizontales et constituées par une ou plusieurs unités.

Les électrodes circulaires sont employées dans certains fours de fusion et pour la préparation des alliages. Dans le four Girod (*fig.* 88 et 89), qui est du type à résistance périphérique, les électrodes sont constituées par des blocs de charbon AA, BB groupés deux par deux en parallèle et amenant le courant à une masse semi-conductrice *m* entourant le creuset de fusion *c*. Ce four sert notamment à la fabrication du ferro-vanadium par union directe des éléments.

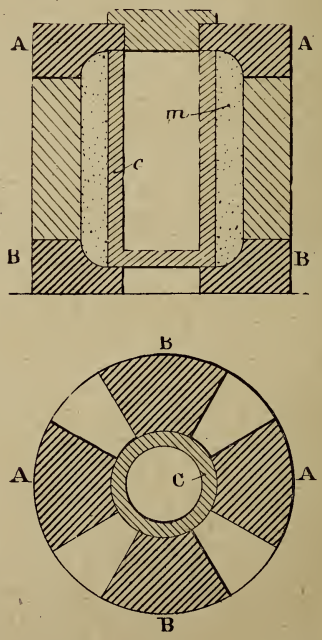


Fig. 88 et 89. — Four à électrodes périphériques (coupes verticale et horizontale).

Dans les fours Conley, Louis, etc. (*fig.* 90 à 92), les électrodes E, E′ sont noyées dans la maçonnerie du four et composées également de quatre sections *c*, unies par des masses *i* réfractaires et conductrices (pisé de graphite).

Dans un des fours Héroult utilisés pour la réduction du minerai de fer, on a fait usage d'une électrode-sole M entièrement circulaire et

protégée extérieurement par une maçonnerie réfractaire (*fig.* 93). Cette électrode forme en même temps creuset et s'arrête à une hauteur assez basse pour assurer le passage du courant à travers la matière contenue dans le four. L'électrode supérieure E est cylindrique.

On a également utilisé des électrodes creuses (*fig.* 94) constituées par un assemblage de fragments identiques A, pour ainsi dire emboîtés et servant à la fois à l'arrivée du courant et à l'introduction des matières dans le four. Ces électrodes ont été employées pendant un certain temps pour la fabrication du carbure de calcium.

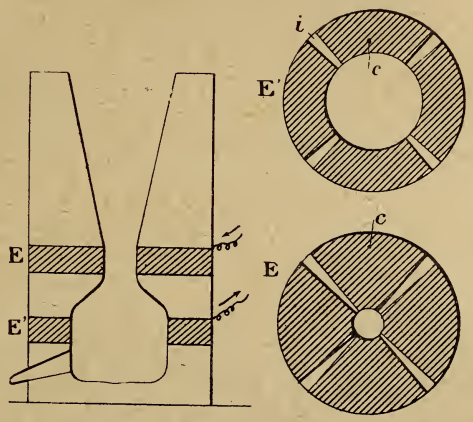


Fig. 90 à 92. — Four à électrodes circulaires (coupe verticale et sections des électrodes).

Citons enfin les électrodes dites « coulantes », employées dans

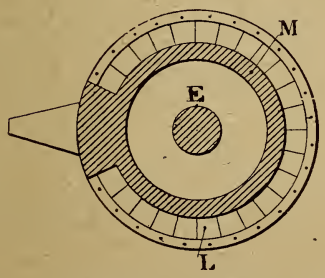


Fig. 93. — Électrode-sole circulaire fixe (M) combinée avec une électrode verticale mobile (E).

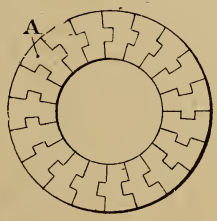


Fig. 94. — Électrode circulaire creuse.

certains fours à fonte dans lesquels le combustible forme lui-même une électrode qui s'écoule pendant que la réaction se produit. En réalité il y a bien deux électrodes fixes, l'une formée par la sole du four et l'autre située à sa partie moyenne, mais

c'est le charbon réducteur qui transmet le courant au minerai à traiter.

Calcul de la longueur. — En augmentant la longueur des charbons, on diminue la perte relative aux déchets, mais on augmente la perte par effet Joule. Il existe donc pour chaque cas particulier une longeur déterminée qui correspond au minimum de dépense. C'est ce qu'on appelle la *longueur économique*. On peut la calculer facilement, à l'aide de la formule de Louis, qui est la suivante :

$$\text{Longueur économique} = l + \sqrt{\frac{2\,000 s^2 l d k b}{a r I^2}},$$

dans laquelle l désigne la longueur moyenne du déchet lors du remplacement de l'électrode, s la section de cette dernière, d sa densité, k son usure normale moyenne en longueur par heure (connue en pratique pour chaque fabrication), b la différence entre le prix de revient des électrodes et la valeur des déchets d'électrodes par kilogramme, a le prix de revient du kilowatt-heure absorbé, r la résistivité de l'électrode et I l'intensité du courant.

Prenons un exemple : Quelle longueur doit-on adopter pour des électrodes connectées à l'une de leurs extrémités pour que la perte totale due aux électrodes soit minimum, sachant que le matériel dont on dispose produit un déchet l de 50 centimètres de longueur et nécessite une section s de 400 centimètres carrés avec une intensité I de 2 000 ampères? On sait, d'autre part, que :

$$a = 0 \text{ fr.}, 01 \,;\; r = 0^{\omega},006 \,;\; k = 0^{\text{cm}},5 \,;\; d = 1,5 \,;\; b = 0 \text{ fr.}, 0004.$$

La formule précédente donne :

$$L = 50 \times \sqrt{\frac{2\,000 \times \overline{400}^2 \times 50 \times 1,5 \times 0,5 \times 0,004}{0,01 \times 0,006 \times \overline{2\,000}^2}} = 1^{\text{m}},91.$$

C'est donc la valeur $L = 1^{\text{m}},91$ qu'il conviendra d'adopter pour la longueur cherchée de l'électrode, si l'on veut réduire les pertes, c'est-à-dire la dépense au minimum.

Durée, usure. Protection des électrodes. — L'usure des électrodes en service, qui détermine leur durée utile, est une donnée excessivement variable, car elle dépend de multiples facteurs et en particulier de la qualité des charbons, du type de four, du mode de protection des électrodes et du genre de fabrication. Les causes d'usure les plus courantes sont les suivantes :

1° La dissociation de l'électrode par l'action du courant électrique : une tension trop élevée désagrège rapidement un charbon alors qu'une tension trop faible le dissout : l'usure minimum ou durée maximum correspond donc à une tension limite qu'on peut appeler tension économique ;

2° La combinaison chimique du carbone de l'électrode avec l'oxygène des oxydes métalliques (minerais) traités dans le four. Les laitiers oxydants usent considérablement les électrodes par combinaison avec les oxydes qu'il renferment ;

2° La dissolution du carbone dans le métal isolé du bain avec formation de carbures, de silicio-carbures, etc ;

4° L'oxydation directe de l'oxygène de l'air. Cette oxydation peut être très rapide, vu la température élevée des fours.

Les figures 95 et 96 montrent deux électrodes, l'une non protégée et l'autre protégée contre l'usure à l'aide d'une matière isolante non combustible. La partie M (*fig.* 95), qui plonge dans le mélange, se trouve toujours protégée contre l'oxydation par l'oxyde de carbone et l'acide carbonique dégagés dans le four, tandis que la partie P, exposée à l'air au-dessus de la surface du mélange, s'oxyde rapidement; l'électrode diminue alors de section en ce point et prend la forme indiquée. Le phénomène s'accentue très vite, la diminution de diamètre entraînant une augmentation

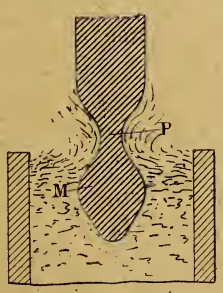


Fig. 95. — Électrode non protégée contre l'usure due aux gaz oxydants.

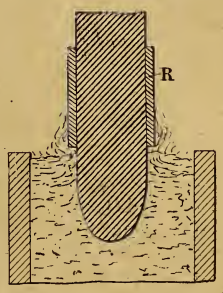


Fig. 96. — Électrode protégée contre l'usure à l'aide d'un manchon (R).

de la résistance électrique, laquelle produit une élévation de température de la partie rétrécie et la rupture de l'électrode se manifeste assez rapidement. A l'aide d'un protecteur R (*fig.* 96), on évite cet inconvénient.

Lorsque la longueur d'une électrode est par trop diminuée (*fig.* 97 et 98), on est obligé de la remplacer sous peine de brûler les pièces de connexion du porte-électrode. Il en résulte que chaque électrode donne naissance à un déchet, qui constitue en général une perte. C'est ainsi que pour des électrodes valant, par exemple, 400 francs la tonne, les déchets valent 40 francs la tonne comme matière première de la fabrication de nouvelles électrodes. Des électrodes de $1^m,50$ laissent parfois des résidus atteignant $0^m,75$, soit un déchet de 50 %. Il est vrai que l'on cherche de plus en plus à utiliser les déchets à la confection directe d'électrodes neuves, par exemple en les taraudant et filetant de manière à pouvoir fixer bout à bout les déchets. Ce travail s'applique particulièrement aux électrodes rondes en graphite (*fig.* 97 et 98). On fait aussi usage, à cet effet, de vis de cuivre (*fig.* 99). Parfois encore la jonction des bouts d'électrodes s'effectue par simple contact (*fig.* 100) à l'aide de tiges métalliques *m* qui assurent la fixité de l'ensemble.

Fig. 97. — Fragment d'électrode usagé fixée à une électrode neuve.

Cependant la plupart des dispositions employées dans ce but ont le défaut de faire difficilement une bonne jonction et de laisser souvent une trop faible section au passage du courant. Il en résulte une résistance élevée et, comme conséquence, un grand échauffement à la jonction, échauffement qui entraîne souvent la rupture du joint, voire même celle de l'électrode. Dans le dispositif représenté par la figure 101, l'une des électrodes, A par exemple, est terminée par un prolongement conique B formant bec, tandis que l'autre électrode C présente un emboîtage de même forme, dans lequel le bec B s'encastre exactement. L'assemblage des deux électrodes ainsi jonctionnées est complété par deux clavettes D et F introduites dans des fentes

pratiquées dans le bec B et dans les bords de l'électrode C. Le serrage de ces clavettes maintient en excellent contact les surfaces coniques du bec B et de son logement qui sont, au préalable, ajustées l'une à l'autre ; d'autre part, la section du prolongement B peut être établie assez grande pour suffire au passage du courant

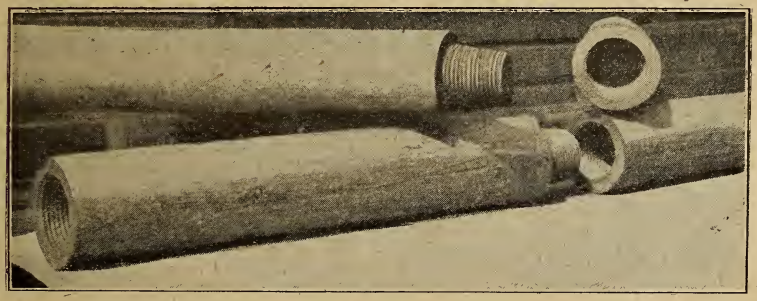


Fig. 98. — Fragments d'électrodes cylindriques taraudées et filetées en vue de la confection de nouvelles électrodes neuves.

sans subir un échauffement exagéré et sans que le contact entre les bords de l'électrode C et la couronne de l'électrode A entourant le bec B soit indispensable.

Le mode de protection le plus efficace contre l'usure consiste, comme nous l'avons dit, à revêtir la surface des électrodes d'un enduit incombustible. On a proposé pour cela des mélanges de

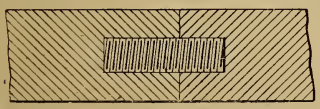


Fig. 99. — Fragments d'électrodes réunis par vissage axial.

Fig. 100. — Fragments d'électrodes carrées réunis par simple contact.

charbon de cornue et de silicate de soude, de chaux et de calcaire additionnés de charbon, de silicates de potasse ou de soude additionnés de poudre de craie. Ces mélanges, répandus à froid, forment une sorte de vernis-peinture résistant bien à la chaleur. On emploie aussi la bourre d'amiante additionnée de silicates, de lait d'argile blanche, etc. On utilise enfin le silundum, combinaison amorphe voisine du carborundum qui se laisse mouler facilement et qui est

à la fois réfractaire et incombustible ; ce corps rend des services appréciables comme protecteur des électrodes des fours à ferro-silicium, ses éléments composants étant le silicium et le carbone.

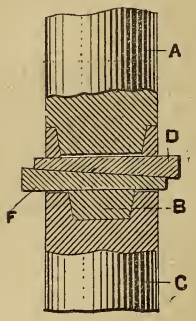


Fig. 101. — Fixation des bouts d'électrodes par emboîtage.

Les revêtements métalliques sont également utilisés. C'est ainsi qu'on se sert de treillis de fer supportant une pâte formée de silicate de soude et d'argile, ou de kaolin et d'amiante. Parfois, on noie dans la couche superficielle de l'électrode, avant cuisson, des matières granuleuses insensibles aux gaz oxydants, telles que le quartz, l'alumine, le carborundum, suivant la nature des produits fabriqués dans le four. Signalons aussi les enveloppes rigides de carton d'amiante ou de tôle de fer ; mais, dans ce cas, il faut éviter soigneusement que l'air puisse circuler entre l'enveloppe et l'électrode, en formant cheminée de tirage, et activer ainsi la combustion au lieu de la combattre. Dans ce but, Ch. Louis a indiqué le procédé suivant :

L'électrode est recouverte d'une première couche protectrice faite d'un aggloméré de magnésie ou de dolomie et recouvert lui-même d'une enveloppe en tôle de fer de 1 millimètre environ d'épaisseur. On donne à l'aggloméré 3 à 5 centimètres d'épaisseur et on le prépare à chaud en employant comme agglomérant 6 à 7 % de brai et 5 à 8 % de goudron. On augmente l'adhérence contre l'électrode en enlevant à sa surface quelques petits éclats de matière, puis on la badigeonne de goudron. La tôle introduite autour du noyau est maintenue par un moule extérieur ; l'aggloméré est alors fortement pilonné entre la tôle et l'électrode ; on retire le moule et l'on fait un joint au plâtre, au silicate ou en terre réfractaire à la partie supérieure. Ce joint empêche la sortie des flammes par le haut. Il n'est pas indispensable de faire subir une nouvelle cuisson à l'électrode ainsi protégée.

Dans le procédé Gin, qui réduirait l'usure des neuf dixièmes, on noie les électrodes dans un aggloméré de charbon. Dans ce but, les électrodes sont formées de plusieurs noyaux, soit 8 à 10, et l'aggloméré est un mélange de coke et de déchets d'électrodes en poussière,

de brai et de goudron. L'aggloméré joue le rôle de lien mécanique entre les noyaux et d'agent calorifuge ; comme il n'est traversé que par une très faible partie du courant, il est à une température beaucoup moins élevée que les noyaux et est ainsi moins oxydable qu'eux ; il les protège donc contre l'action de l'air lorsque la tôle protectrice à disparu au voisinage du creuset.

La figure 102 montre la disposition d'une électrode protégée dans un four à fonte à creuset fermé du système Héroult. Le protecteur P forme en même temps joint entre le four et l'électrode, ce qui augmente encore la durée de l'électrode en évitant la sortie des flammes et l'action de l'air sur la surface de l'électrode.

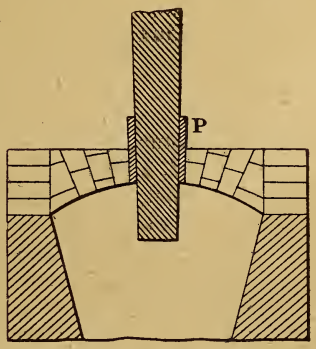


Fig. 102. — Électrode protégée.

Il est évident toutefois que les enduits, quels qu'ils soient, apportent leurs impuretés au produit de fabrication. Aussi, ne doit-on pas les constituer par des mélanges quelconques, et même, dans certaines fabrications, on préfère ne pas les employer et modifier simplement la forme des électrodes. C'est ainsi que, dans plusieurs usines à aluminium, on emploie des électrodes de très faible longueur, dont la forme est celle d'un tronc de pyramide avec la plus grande base à la partie supérieure ; lorsqu'on ne dispose pas d'un moyen efficace pour protéger les électrodes contre l'oxydation, l'emploi des électrodes courtes correspond, en effet, à la plus faible usure, malgré une moindre utilisation relative.

L'usure spécifique, c'est-à-dire la consommation de charbon-électrode rapportée à l'unité de matière fabriquée, varie beaucoup suivant la nature des produits et le type de four. C'est ainsi que dans la fabrication du ferro-silicium à 25 % de silicium, l'usure est de 3 millimètres par heure environ ; avec le même alliage à 58 % de silicium, elle est de 4 millimètres. Les mangano-siliciums occasionnent une usure moyenne de 3 millimètres, le carbure de calcium 2 millimètres. Ces chiffres se rapportent à des fours couverts à chargement continu, dans lesquels l'usure est toujours très réduite.

En ce qui concerne l'aluminium, l'électrode ne joue pas seulement le rôle de corps conducteur du courant, mais aussi celui de comburant ; l'usure est généralement proportionnelle à la quantité de métal produit, soit de 700 grammes environ par kilogramme de métal.

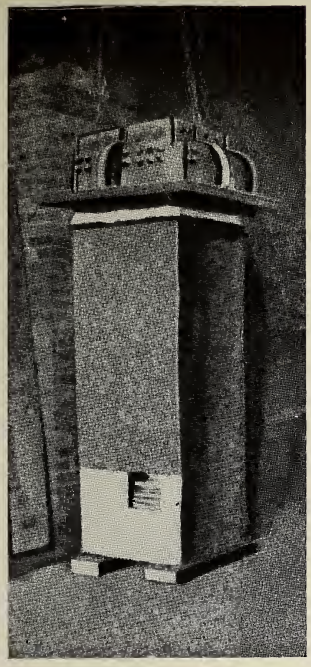
Dans les fours à acier à production directe, avec des électrodes de 2 mètres de longueur environ, l'usure varie suivant les procédés. Nous donnons ci-dessous, pour différentes usines, les chiffres se rapportant aux poids d'électrodes effectivement brûlés :

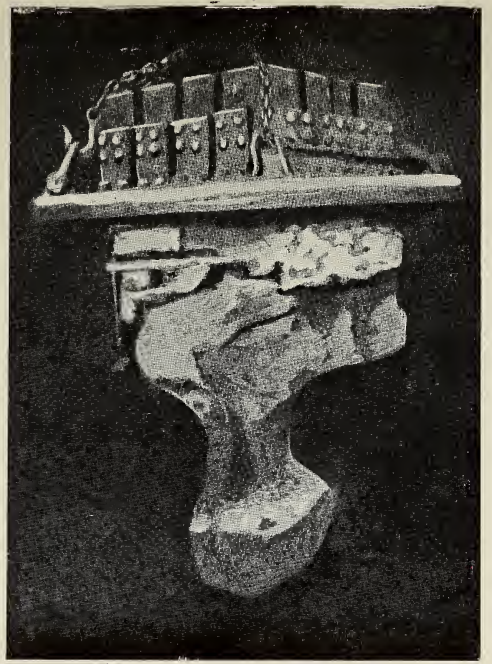
	Kilogr. d'électrodes par tonne d'acier.		
Four Stassano, à Turin.....	7 à 10	avec chargement	froid.
— Girod, à Ugine.....	11,4	—	—
— Chaplet, à Allevard.....	11,3	—	—
— Héroult, à La Praz.....	17,5	—	—
— Lindenburg, à Remscheid...	2,68	avec chargement	liquide.

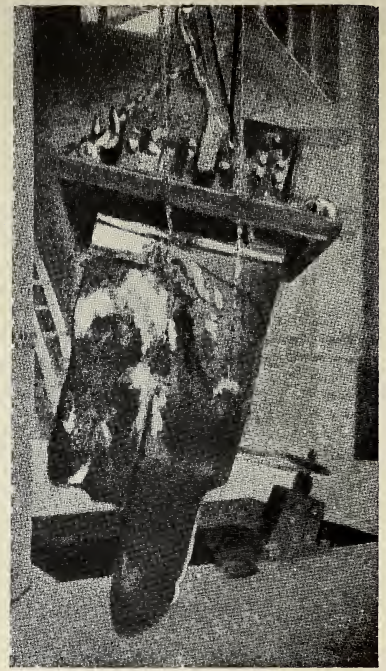
En tenant compte des déchets utilisables et en partant directement du minerai, on arrive actuellement, dans la fabrication de l'acier, à une dépense nette moyenne de 4 à 5 kilogrammes par tonne d'acier. Certaines électrodes ont pu fournir jusqu'à 1.200 heures de travail, ce qui représente plus d'un mois et demi de marche ininterrompue.

Porte-électrodes. Refroidisseurs. — La façon dont les électrodes sont soutenues en vue des manœuvres de montée et descente et le genre de connexion adoptée pour leur assemblage avec les canalisations électriques jouent un rôle très important dans leur durée et leur entretien. Un mauvais ajustage peut porter l'électrode au rouge par endroits, d'où rupture ou combustion exagérée ; et comme la résistivité du carbone diminue quand la température s'élève, de même que sa résistance chimique, le courant passe de préférence par des endroits surchauffés ; le mal va ainsi en grandissant.

Un mode de connexion défectueux entraîne, en outre, des frais importants. C'est ainsi que dans certaines usines, les seuls frais d'entretien relatifs aux connexions d'électrodes se sont élevés parfois à 8 francs par tonne de métal produit, ce qui, pour une pro-







Électrode quadrangulaire de 66 × 66 millimètres de section et 1^{m},80 de hauteur pour la fabrication électrique de la fonte : four de Trollhättan (Suède). — Aspects extérieurs d'une électrode neuve montée et de deux électrodes usagées. L'électrode est composée de quatre prismes quadrangulaires accolés ayant chacun 33 × 33 millimètres de section.

duction annuelle de 4.000 tonnes, représente une dépense de 32.000 francs. Des perfectionnements ont permis peu à peu de réduire à 2 francs par tonne les frais d'entretien, soit une économie annuelle de 24.000 francs uniquement sur le chapitre entretien.

Les porte-électrodes se fixent de plusieurs façons. Mais on peut diviser en deux catégories principales les modes de connexion adoptés actuellement.

1° *Connexions à serrage ou contact.* — Comme *support de tête*, nous citerons le dispositif représenté par la figure 103. Il comprend une pièce annulaire creuse F, dont la cavité K permet de faire circuler de l'eau sous pression pour le refroidissement continuel du porte-électrode. Les pièces de cuivre G servent à suspendre l'électrode et à assurer le contact des câbles électriques extérieurs avec le charbon E; elles sont serrées contre l'électrode par des coins de fonte ou de bronze H à vis de serrage *i*. La pièce annulaire F porte aussi des vis de rappel *e*. L'arrivée et le départ de l'eau se font au moyen de tubes métalliques flexibles.

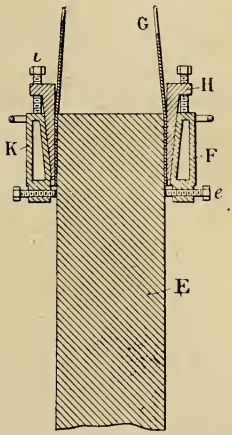


Fig. 103. — Connexion à serrage ou contact.

Les figures 104 et 105 représentent un dispositif employé dans certains fours à carbure. La tête de l'électrode E, taillée en queue d'aronde, est pincée entre les pièces de fonte *b* au moyen des tirants *a*. L'ensemble est suspendu, par l'intermédiaire d'un support de fer, à un crochet *c* isolé électriquement. Des plaques de cuivre *e* et *f* servent à établir le contact du câble d'arrivée de courant *g*, fixé en *h*. Le poids de l'électrode tend à rendre ce contact le plus parfait possible.

La fig. 106 représente une électrode taillée en retrait et à laquelle on a adapté une chape en cuivre *c*. Pour assurer un bon contact, celle-ci est remplie d'aluminium liquide *d* ou d'un métal analogue peu fusible. On sert la chape dans un anneau de fer *e* porté au rouge et entrant à frottement dans ces conditions pendant que le

métal est encore liquide, Par refroidissement graduel et simultané,

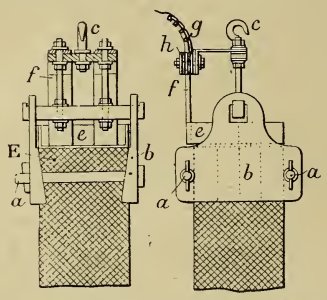


Fig. 104 et 105. — Connexion à serrage en queue d'aronde (coupe verticale et vue de face).

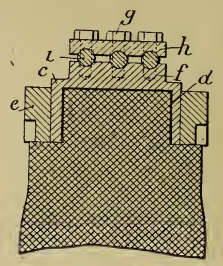


Fig. 106. — Connexion à serrage et joint métallique.

il se produit un contact excellent entre la chape de cuivre, l'aluminium et la tête de l'électrode. Les câbles d'amenée de courant *i* sont fixés sur les pièces polaires *f* à l'aide de la barre *h* et des vis de serrage *g*. Ce dispositif donne de très bons résultats.

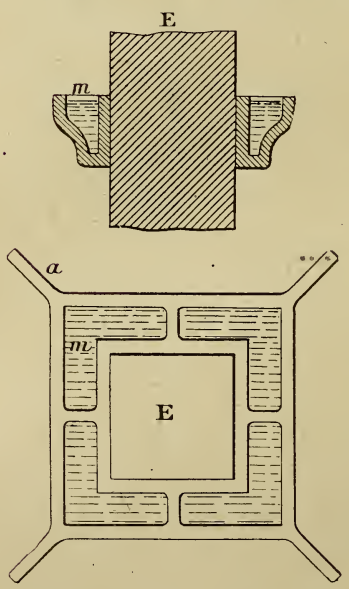


Fig. 107 et 108. — Refroidisseur pour électrodes (coupes verticale et horizontale).

Le refroidissement peut être assuré, dans toutes ces électrodes, soit par une cuvette placée près de la connexion, soit à l'aide d'un refroidisseur circulaire ou manchon d'eau *m* (*fig.* 107 et 108) entourant l'électrode E et, au besoin, complété par des ailettes métalliques *a* qui augmentent encore la surface du refroidissement.

Comme exemple de *support latéral*, nous décrirons celui de Louis employé dans certains fours à acier brut en partant directement du minerai. L'électrode E (*fig.* 109 et 110) est pincée entre deux pièces métalliques creuses A formant

tenaille et dont les mâchoires *a* ont la forme d'un V. La tenaille est suspendue à un fléau horizontal *h* par deux tiges *c*, filetées sur une partie de leur longueur et réunies aux tiges de la tenaille par des bielles articulées *e* et *d*. En tournant la tige *c* dans le sens convenable, les bielles *e* et *d* écartent la tige de la tenaille et les mâchoires font pression sur l'électrode. Lorsque la partie inférieure de celle-ci est usée, un desserrage convenable de la tenaille permet de faire glisser l'électrode de la quantité voulue ; en faisant varier la longueur de l'axe d'articulation, on peut utiliser une même connexion pour des noyaux d'électrodes de dimensions un peu différentes, tout en permettant aux mâchoires de bien s'appliquer sur toute la surface du charbon. Les câbles ou lames d'arrivée de courant sont fixés aux pièces *f*.

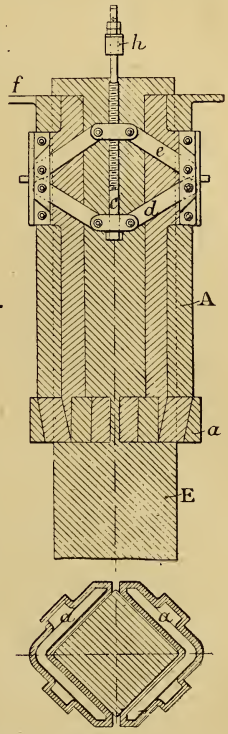


Fig. 109 et 110. — Connexion latérale (vue de côté et section horizontale).

Le refroidissement des pièces A est assuré pour une distribution d'eau sous pression, et pour assurer un contact parfait entre les mâchoires et l'électrode, on peut interposer entre elles des matelas de cuivre qui font contact intime entre ces pièces lorsque l'électrode n'est pas tout à fait d'équerre à ses angles.

2° *Scellement central.* — Dans ce procédé, la fixation de l'électrode à son support se fait par vis ou par serrage. Dans le dispositif représenté par la figure 111, la tige A porte une partie filetée *m* s'engageant directement dans l'électrode E. Plusieurs électrodes peuvent ainsi être groupées avec un seul câble d'amenée du courant ; le groupe des électrodes, quatre généralement, est supporté et réglé par une crémaillère commandée à la main ou mécaniquement.

La connexion axiale est celle qui satisfait le mieux certaines fabrications. C'est ainsi que dans les usines à aluminium, on

emploie souvent comme porte-électrode un simple morceau de fer plat *a* (*fig.* 112), recourbé en forme d'hameçon et incorporé à l'élec-

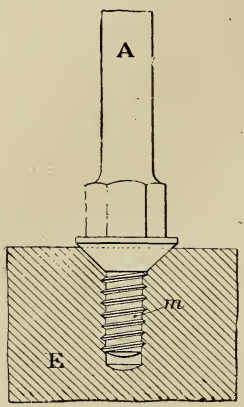


Fig. 111. — Connexion à scellement central.

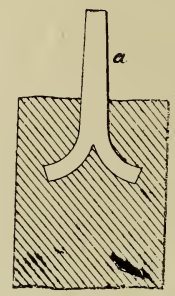


Fig. 112. — Connexion axial par fer plat.

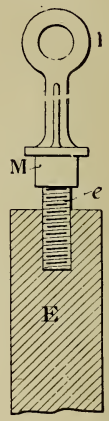


Fig. 113. — Scellement central à vis.

trode ; le scellement se fait avant ou après la cuisson de l'électrode.

Dans les fours de petite dimension, le support de l'électrode consiste simplement (*fig.* 113) en une masse de laiton M terminée à sa partie inférieure par une tige filetée *e* vissée dans l'électrode E. A sa partie supérieure, elle porte un anneau I relié aux câbles d'amenée du courant.

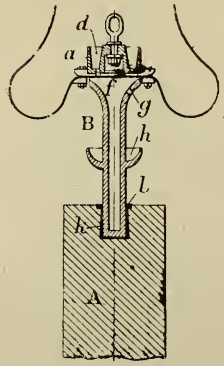


Fig. 114. — Scellement central avec refroidisseur.

La figure 114 montre une pièce de scellement, en bronze, creuse pour pouvoir être refroidie par l'eau. Cette dernière arrive en *d*, dans la cuvette de la pièce *a*, puis s'écoule dans la partie creuse *f* de la pièce B ; le trop-plein s'écoule en *g* dans le réservoir annulaire *h* où il peut s'évaporer sans mouiller le scellement de l'électrode A.

Lorsque le scellement se fait comme l'indique la figure 114, la partie creusée de l'électrode A a la forme tronconique et, dans l'espace compris entre cette dernière et la tige B, on coule du bronze. Celui-ci doit avoir

un faible retrait et un point de fusion assez bas. On chauffe d'abord le trou de scellement et la pièce de bronze, puis on coule le métal. On annule l'effet nuisible du retrait en coulant après refroidissement, sur le bronze de scellement, un petit collier d'étain *l*. A la mise en service de l'électrode, si le contact est défectueux, une faible quantité de ce métal fond sous l'action de l'échauffement du contact et s'écoule entre le charbon et le bronze de scellement dans l'espace vide du retrait en formant un bain d'étain liquide qui assure aussitôt un contact parfait. L'addition d'étain n'entraîne pas une dépense appréciable, ce métal étant récupéré lors de la mise hors service de l'électrode.

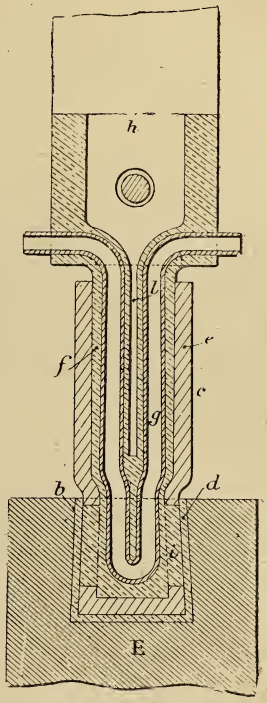


Fig. 115. — Scellement centrale, système Keller : coupe verticale.

C'est à M. Keller qu'est dû ce système de connexions appliqué pour la première fois aux usines de Livet (Isère). Dans la tête de l'électrode en charbon E (*fig.* 115), il est ménagé une cavité *b* dans laquelle est introduit le conducteur métallique *c* amenant le courant. La cavité *b* est, de préférence, évasée vers le bas en forme de tronc de cône, dont la petite base se trouve à l'extrémité supérieure de l'électrode. Le conducteur métallique *c* est de même forme extérieure que la cavité *b*, mais de section plus petite, afin de laisser un vide *d* entre ses parois extérieures et celles de cette cavité dans laquelle il est bien centré. Le tout est chauffé, et l'on coule dans le vide *d* séparant le conducteur *c* du charbon de l'électrode E un métal conducteur liquide, du cuivre de préférence.

On établit ainsi un contact intime entre le conducteur métallique *c* et le charbon de l'électrode E. La connexion réalisée est ainsi aussi parfaite que possible, tout en étant extrêmement simple, puisqu'elle ne comprend aucun organe de serrage.

Pour permettre un plus long usage de l'électrode, l'intérieur du conducteur métallique *c* est refroidi énergiquement par un courant d'eau circulant dans des canaux *g* convenablement aménagés.

Le conducteur métallique peut être constitué de différentes façons, pour réaliser le but visé ; mais on l'obtient très pratiquement en le constituant par une pièce creuse en fonte ou acier *e* moulée autour de la pièce de cuivre *f* noyant le tuyau *g* de circulation de l'eau de refroidissement. Ce cuivre *f* se prolonge en dehors de la pièce *e* pour constituer les prises de courant *h* sur lesquelles s'appliquent les conducteurs électriques.

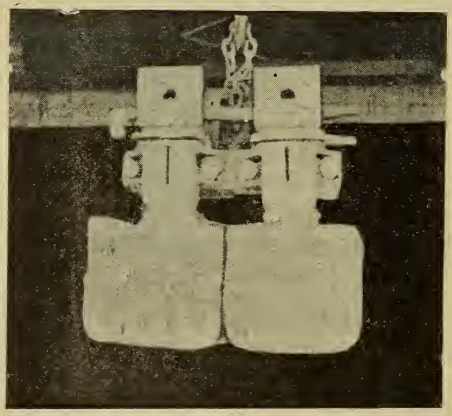


Fig. 116. — Électrode à scellement central, système Keller : vue extérieure.

Dans la partie de la pièce fondue *e* logée dans la cavité de l'électrode E sont ménagées des lumières *i* dans lesquelles le cuivre fondu pénètre pour venir constituer en partie la surface extérieure de la pièce *c*. De cette façon, le courant amené sur le cuivre est transmis directement en longueur par le cuivre, puis arrive, en grande partie par contact direct, au charbon de l'électrode E.

Les tuyaux *g* constituant les canaux de refroidissement sont placés près des parois extérieures qui sont les parties les plus chaudes. Le centre de la masse de cuivre est évidé comme le représente la figure, pour réduire le poids du cuivre employé ; on réalise ainsi un conducteur tubulaire bien approprié pour la circulation des courants alternatifs. Enfin, les lumières *i* constituent des entrefers pour le champ magnétique engendré par le conducteur intérieur ; ces lumières et une rainure *l*, ménagée dans toute la hauteur de la pièce de fonte, évitent la formation de courants induits qui donneraient lieu à un décalage supplémentaire du courant et abaisseraient le facteur de puissance du circuit.

Ce système est applicable à la connexion d'une ou plusieurs électrodes de même polarité. Dans ce cas, et s'il s'agit, par exemple, de deux électrodes, les deux conducteurs *c* sont réunis par des nervures appropriées qui les remettent en parallèle, et la circulation d'eau passe d'un conducteur à l'autre. La connexion des deux électrodes ne forme ainsi qu'une pièce unique (*fig.* **116**).

Ce système supprime tout serrage de connexion et toute détérioration résultant de mauvais serrages ou de la proximité des pièces de connexion du foyer électrique lorsque l'électrode est courte. Il permet une utilisation considérable des électrodes en longueur, par la disposition du conducteur jointe à son refroidissement et à la sécurité du contact.

Avec ce dispositif, et en employant par exemple des électrodes de $1^{m},60$, le coefficient d'utilisation absolue de l'électrode atteint jusqu'à 89 % (*fig.* 116); le déchet n'est donc que de 11 %.

A chaque enlèvement d'électrode usée, le cuivre coulé pour constituer les contacts électriques est repris et peut resservir constamment dans le même but.

Ce système convient très bien pour tous les fours électriques et notamment pour ceux qui sont surmontés d'une voûte de réverbération; il permet l'introduction de la connexion sous la voûte.

Il en résulte donc une grande sécurité en même temps qu'une économie importante dans l'usure des électrodes.

Manœuvre des électrodes. — Le mouvement d'ascension et de descente qui doit être donné à l'électrode ou aux électrodes verticales implique l'emploi de connexions souples, pouvant suivre les mouvements de montée et de descente des électrodes nécessités par le réglage électrique. On emploie ordinairement, à cet effet, des câbles souples de cuivre, à large développement.

Cette disposition a l'inconvénient de nécessiter un encombrement relativement considérable, très gênant dans le four à plusieurs électrodes verticales et particulièrement lorsque ces dernières servent à l'aller et au retour du courant. Dans ce dernier cas, en effet, les courts-circuits entre les deux pôles sont à craindre.

On doit à M. Keller un dispositif qui permet d'obtenir une connexion souple avec encombrement horizontal très restreint, ne

dépassant pas pratiquement celui de l'électrode elle-même. Ce dispositif est constitué (*fig.* 117 et 118) par des barres *a* très souples et minces, d'une épaisseur d'un demi-millimètre par exemple, connectées d'une part avec les barres fixes supérieures *b* d'amenée de courant, et, d'autre part, avec le support *c* de l'électrode.

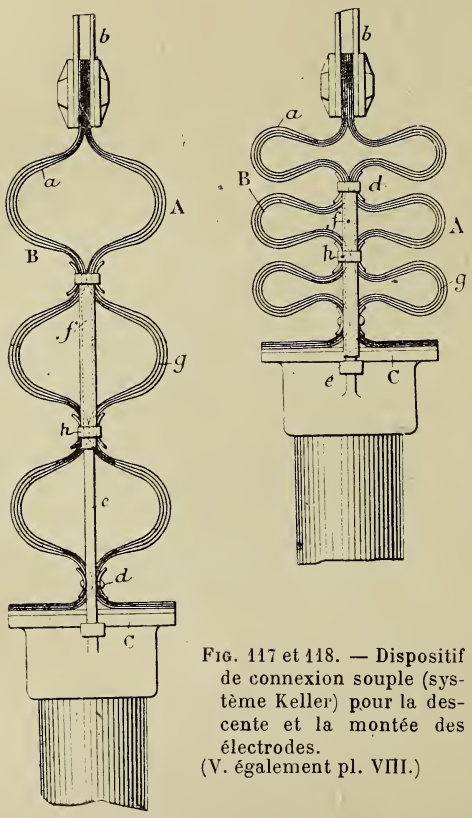


Fig. 117 et 118. — Dispositif de connexion souple (système Keller) pour la descente et la montée des électrodes.
(V. également pl. VIII.)

Ces barres souples sont divisées en deux paquets A, B, réunis sur leur longueur en plusieurs points de serrage par une ligature appropriée *d*.

Une tige de guidage *e*, disposée de chaque côté du support *c* et s'engageant dans un tube latéral, solidaire de la ligature supérieure *d*, oblige les barres à monter ou à descendre verticalement lorsque l'électrode reçoit un mouvement de montée ou de descente.

Les points de serrage *d* déterminent la formation de boucles de flexions séparées *g*, qui se resserrent ou s'élargissent suivant la position donnée à l'électrode.

On réalise ainsi très pratiquement la connexion souple entre les barres d'arrivée de courant et l'électrode, tout en n'exposant pas ces connexions au contact des flammes du four.

Le guidage se fait aisément au moyen des deux tiges symétriques *e* engagées dans les tubes *f* maintenus en un ou plusieurs

points de leur longueur par des œils *h* solidaires des ligatures *d*. Ce guidage peut être également réalisé par une tige centrale unique (Pl. VIII).

Pour obtenir un bon résultat, il est nécessaire d'assembler les barres ou lames *a* d'un faisceau flexible, de telle façon que leur courbe de flexion ne soit pas rigoureusement la même. On arrive facilement à ce résultat en variant légèrement la longueur de toutes ces lames.

La manœuvre des électrodes se fait, soit à la main, soit mécaniquement. Le réglage à la main est obtenu par la mise en marche, dans un sens ou dans l'autre, d'un petit moteur actionnant un treuil auquel est suspendue l'électrode, ou par la manœuvre directe de ce treuil. On préfère généralement le réglage automatique et, dans ce but, on utilise un régulateur genre Thury, à courant continu ou alternatif, qui actionne le curseur d'un démarreur-inverseur mettant en marche, dans un sens ou dans l'autre, le moteur commandant le treuil.

Réglage à la main. — Quelque soin qu'on y porte, il présente de multiples inconvénients : il est coûteux par le fait des salaires du personnel affecté à ce service ; il exige de ce personnel une attention constante et très fatigante à la longue, ce qui a fatalement pour résultat d'avoir un réglage laissant à désirer ; de fâcheuses conséquences sont à craindre si l'employé se laisse gagner par le sommeil lors du travail de nuit ; de plus, le réglage à la main est presque toujours tardif, car il s'agit en effet de corriger des variations très brutales, et le temps perdu entre l'instant où elles se produisent et celui où la correction peut être effectuée a une grande importance ; il arrive même parfois qu'une nouvelle variation, en sens inverse de la première, se produit peu de temps après et ne fait qu'empirer la marche du four.

Réglage automatique. — Il écarte ces inconvénients et, en outre, présente les avantages suivants : économie de main-d'œuvre couvrant en peu de temps les frais d'installation ; utilisation rationnelle du courant permettant d'obtenir un meilleur rendement qualitatif et quantitatif, et diminuant la durée des opérations ; pro-

duits de meilleure qualité par suite du régime plus stable ; enfin, absence de fausses manœuvres, le régulateur agissant toujours dans le sens convenable.

Les divers appareils de réglage automatique d'une électrode de four comportent les organes suivants représentés schématiquement sur les figures 119 et 120 : 1° un treuil T actionnant l'électrode E et muni d'un moteur électrique; 2° un commutateur bipolaire C, à contacts en charbon et actionné par un régulateur automatique à déclic V genre Thury; son fonctionnement a pour effet de mettre en marche dans le sens voulu le moteur M du treuil; 3° une résistance additionnelle réglable A ; 4° un controller U pour les manœuvres à la main ; 5° éventuellement une résistance de partage P et les appareils accessoires tels que transformateur *t* pour l'alimentation du solénoïde S du régulateur, interrupteurs *i* et coupe-circuit *c*.

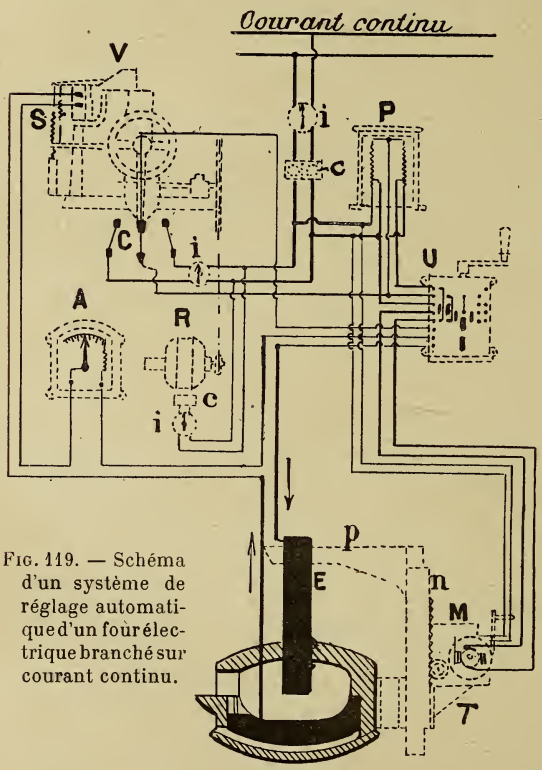


Fig. 119. — Schéma d'un système de réglage automatique d'un four électrique branché sur courant continu.

Suivant les cas, le réglage a pour but de maintenir constante la tension entre l'électrode et le bain ou entre deux électrodes, ou l'intensité du courant absorbé, ou encore la résistance de l'arc.

Si, par exemple, les fours sont alimentés par des génératrices non réglées et à forte chute de tension, on choisira le réglage de tension représenté par la figure 121. S'ils sont alimentés par des transformateurs dont la tension est sensiblement constante, c'est l'intensité qu'il s'agira de régler (*fig.* 122).

Le *treuil* T doit être de construction robuste et soignée. Dans certains fours, il est monté directement contre le four et actionne, à l'aide d'une crémaillère *n*, une potence *p* à laquelle est suspendue l'électrode E.

Dans d'autres systèmes de fours, le treuil se place à distance et agit sur l'électrode au moyen de câbles ou chaînes C (*fig.* 121).

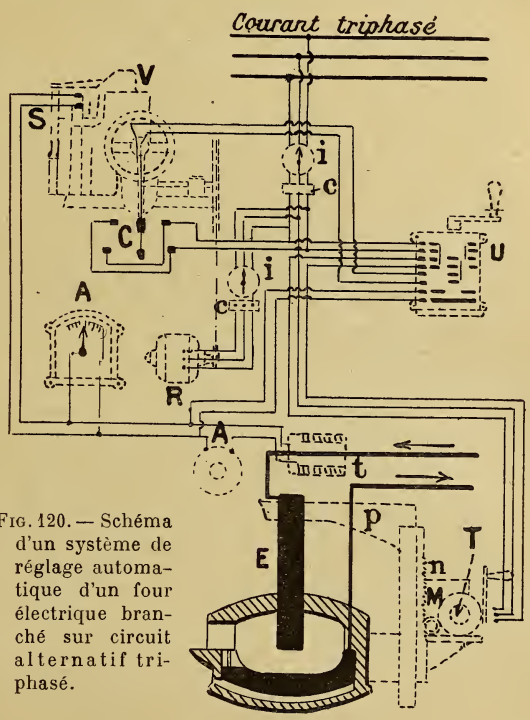


Fig. 120. — Schéma d'un système de réglage automatique d'un four électrique branché sur circuit alternatif triphasé.

La réduction de vitesse entre le moteur qui tourne à environ 1.500 tours par minute et l'électrode qui doit parcourir généralement 30 à 40 centimètres par minute, s'obtient au moyen de jeux d'engrenages comportant au moins une vis tangente irréversible. Le poids de l'électrode doit être autant que possible équilibré par un contrepoids R, afin d'éviter que, par l'inertie des masses, les mouvements de descente se prolongent au delà de ce qui est nécessaire.

Le treuil est muni d'un volant ou d'une manivelle permettant la commande à la main pour les manœuvres à effectuer sans l'aide du

moteur électrique (manque de courant au moteur, réparations, etc.).

Le moteur du treuil peut être alimenté par du courant continu ou alternatif bi ou triphasé. Il est du type fermé et spécialement construit en vue des conditions défavorables dans lesquelles il travaille (démarrages fréquemment répétés).

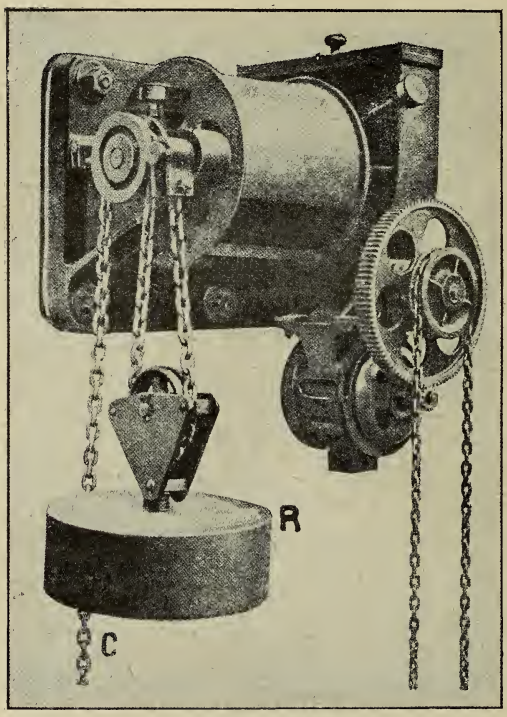


Fig. 121. — Régulateur automatique d'électrode branchée sur circuit à forte chute de tension.

Dans certains cas spéciaux où l'effort à vaincre pour le réglage de l'électrode est très faible (fours de démonstration, de laboratoire, etc.), le treuil est actionné directement par le régulateur, sans moteur auxiliaire.

Le *régulateur automatique* (*fig.* 122) provoque le réglage au moyen d'un encliquetage mis en jeu par un solénoïde traversé par le courant qu'il s'agit de régler. Sur l'arbre de la roue d'encliquetage est fixé un levier portant à son extrémité inférieure deux plots de contact en cuivre. Au repos, ce levier se trouve dans la position verticale; aussitôt que l'encliquetage entre en jeu, il vient appuyer à droite ou à gauche contre des contacts cylindriques en charbon qui transmettent le courant au moteur du treuil, puis revient immédiatement dans sa position médiane. Les charbons, solidement maintenus en place par de fortes pinces, sont réglables au moyen des vis X, qui permettent de compenser l'usure ou de régler la durée du contact. C'est ainsi, qu'en dehors

de l'action du contre-poids mentionnée dans la description du treuil, on peut égaliser à peu près l'effet d'un coup de réglage à la montée et à la descente en prolongeant un peu la durée de contact pour la montée, tandis qu'elle sera instantanée pour la descente.

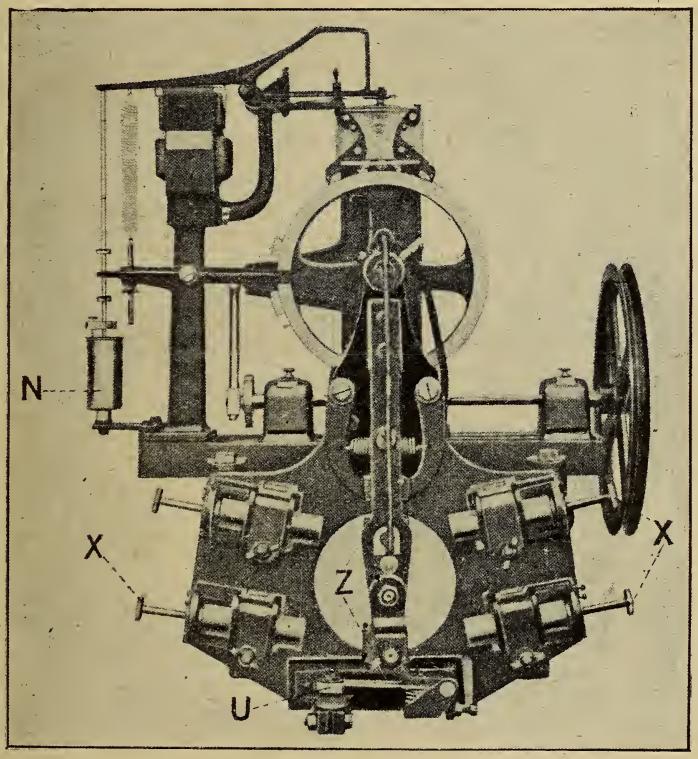


Fig. 122. — Régulateur automatique d'électrode branché sur circuit à tension sensiblement constante.

Lorsque le treuil est actionné par un moteur à courant continu, le régulateur peut être, au besoin, muni d'un interrupteur U, qui met en court-circuit l'induit du moteur aussitôt que le levier de contact reprend sa position de repos. On supprime ainsi les effets de l'inertie des masses qui tendraient à prolonger outre mesure l'action du régulateur.

Le régulateur est enfin muni d'organes d'asservissement destinés à empêcher l'amorçage de périodes. Lorsque le régulateur lance le courant dans le moteur du treuil, la variation qui en résulte dans le régime du four n'intervient pas instantanément ; si le régulateur continuait à agir jusqu'à ce que cette variation fût accomplie, il dépasserait le point de réglage, puis réglerait en sens inverse, et il en résulterait des oscillations périodiques continuelles.

Le dispositif d'asservissement qui s'oppose à la formation de périodes comporte une pompe à huile N mise en jeu à chaque coup de réglage et empêche le régulateur de prolonger son action au-delà de la limite voulue. Elle *diffère* en outre l'action du régulateur, la viscosité de l'huile s'opposant à ce que le régulateur agisse pour des variations trop violentes et de trop courte durée pour pouvoir être corrigées.

Le régulateur est généralement actionné par un petit moteur électrique qui le commande directement par engrenages s'il s'agit d'un appareil isolé, tandis que l'on fait usage d'un renvoi et de la commande par corde lorsque le moteur doit actionner plusieurs régulateurs.

Une *résistance additionnelle* intercalée en série sur le circuit du solénoïde du régulateur, comporte un certain nombre de touches qui permettent de faire varier entre des limites déterminées le régime du réglage. Il est, en effet, indispensable de pouvoir modifier ce régime pendant le cours d'une opération et cela sans interrompre le réglage automatique.

Le *controller* U est destiné à permettre les manœuvres à la main en utilisant le moteur électrique du treuil. Lorsque ce dernier est alimenté par du courant continu, le controller comporte généralement une position pour le réglage automatique et trois à quatre positions pour les manœuvres à main (grande vitesse, demi-vitesse, frein), pour la montée et pour la descente de l'électrode.

Dans les cas de moteurs à courant alternatif, les deux positions demi-vitesse et frein sont supprimées.

Une *résistance de partage*, dont l'emploi est limité au cas de moteurs de treuils à courant continu, présente un double avantage. En réduisant la tension pour le réglage automatique, elle diminue de beaucoup les étincelles aussi bien au collecteur du moteur qu'au

commutateur du régulateur automatique ; l'usure et l'entretien sont donc réduits au minimum.

Elle permet, en outre, de choisir pour les manœuvres à la main une vitesse beaucoup plus élevée que pour le réglage automatique.

Les *appareils accessoires* varient suivant les cas. Lorsqu'il s'agit de régler des fours à courant alternatif, alimentés par un réseau à haute tension, le solénoïde du régulateur est alimenté par un petit transformateur branché à volonté sur le primaire ou sur le secondaire du transformateur principal.

Comme on peut, du reste, s'en rendre compte par les figures 119 et 120, les appareils de réglage peuvent et doivent être placés dans un local fermé voisin de celui des fours, de manière à les soustraire aux poussières et à la chaleur. Il s'adapte aussi bien aux fours à carbure de calcium, cyanamide, etc., qu'aux fours à aciers, alliages, ferro-silicium, ferro-chrome, etc., c'est-à-dire qu'il convient aux régimes les plus tourmentés comme aux plus calmes.

Pour rendre plus facile la manœuvre simultanée de plusieurs électrodes de polarité différente placées parallèlement (électrodes pour fours à courants polyphasés), Keller utilise l'agencement suivant :

Les électrodes de phases différentes sont reliées respectivement à des connexions isolées entre elles, mais constituant cependant, par leur réunion, un *ensemble rigide*, et cet ensemble peut être élevé ou abaissé à la fois. De cette façon la puissance totale des trois phases est réglée par un simple mouvement d'ascension ou de descente de l'ensemble des trois électrodes de phase. La pratique montre que les trois foyers s'équilibrent vite, et que les charges respectives correspondant à chaque électrode s'uniformisent et peuvent être conservées équilibrées.

Ce résultat est d'ailleurs naturel, car si le foyer de l'une des électrodes absorbe plus d'énergie que le foyer des autres, cette électrode s'use plus vite et la résistance du foyer correspondant augmente, rétablissant ainsi l'équilibrage des consommations d'énergie à chaque électrode.

La figure 123 représente un assemblage de trois électrodes réunies respectivement à l'une des phases d'un circuit triphasé et la figure 124 une disposition modifiée. Les trois branches *a*, *b*, *c* sont

isolées entre elles, quoique réunies mécaniquement. Le système de levage agit à la fois sur l'ensemble des trois électrodes, en les levant normalement, ou agit séparément sur l'un des brins de la suspension pour obtenir une inclinaison de l'électrode. Des faisceaux conducteurs souples distincts *a'*, *b'*, *c'* transmettent le courant de phases ou pôles différents. Ces faisceaux de conducteurs sont réunis, à leur partie supérieure, aux canalisations électriques fixes A des différentes phases réunissant le four aux transformateurs ; à leur partie inférieure, ils sont réunis aux connexions des électrodes.

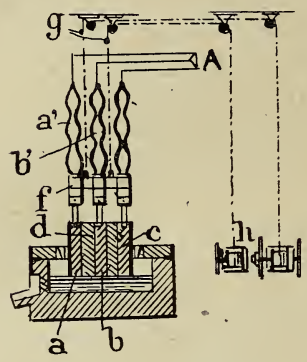


Fig. 123. — Électrode multiple (système Keller) à courants triphasés pour four à sole non conductrice.

La figure 124 représente l'application de la jonction électrique à un système utilisant directement le courant triphasé par transformation tri-biphasée, au moyen de deux transformateurs monophasés. Le four électrique ne possède plus, dans ce cas, que deux électrodes verticales réunies à chaque phase, mais n'en formant mécaniquement qu'une seule ; le retour du courant se fait par la sole conductrice du four.

Le garnissage réfractaire isolant *d* entre les électrodes est réalisé de la façon suivante : les électrodes unitaires *m* et *n* sont réunies à leur connexion en position inclinée, de façon à laisser entre elles un intervalle constituant un tronc de pyramide, la petite base étant en bas. Des briques réfractaires, de composition et de forme appropriées, sont introduites dans le vide ainsi constitué, et par suite de la forme conique de celui-ci, elles ne peuvent pas

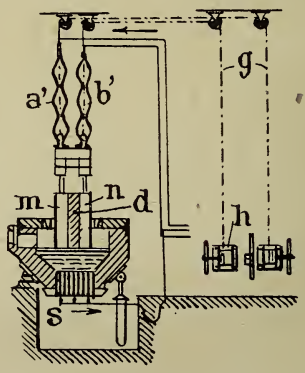
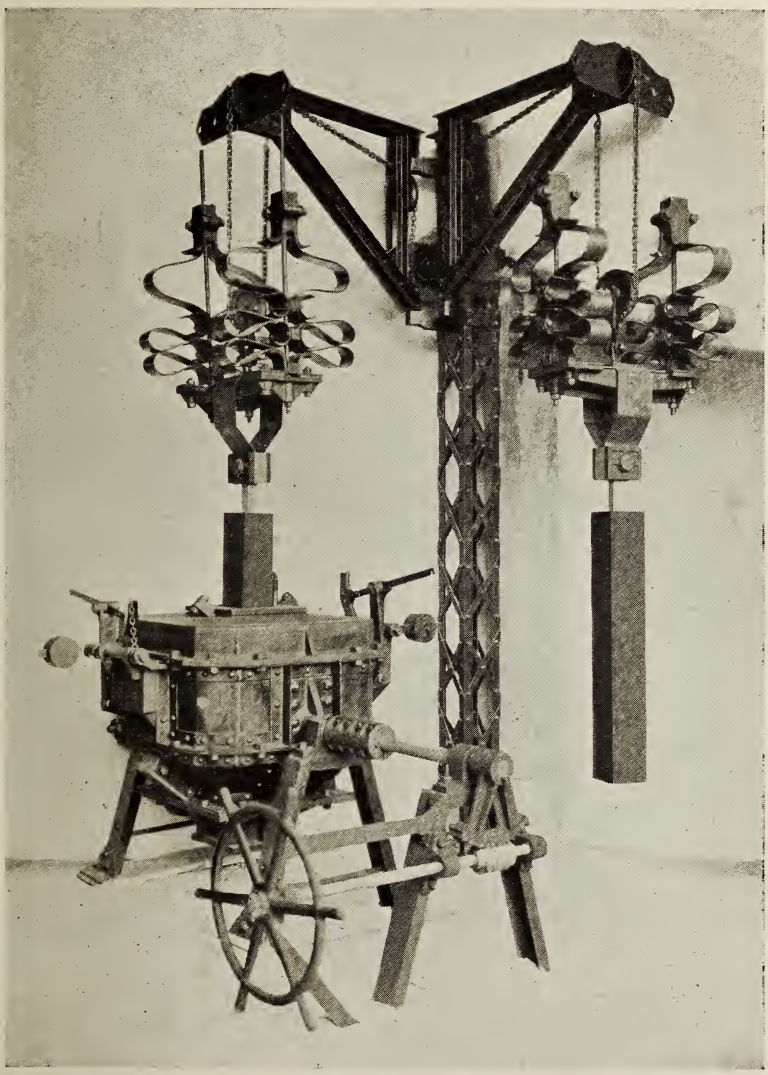


Fig. 124. — Électrode multiple à courant triphasé pour four à sole conductrice.



Petit four électrique industriel, type Keller, pour bronzes, laitons, aciers moulés et spéciaux. Caractéristiques : sole conductrice, électrode carrée, faisceaux souples et connexion axiale à joints refroidis. — Contenance : 250 kilogrammes d'acier.

tomber. Préalablement, les électrodes unitaires sont garnies d'une couche mince de mortier isolant (amiante et silicate de soude).

La manœuvre mécanique de l'électrode permettant le déplacement normal ou incliné de celle-ci est obtenue par l'arrangement suivant :

L'électrode composée *a*, *b*, *c* (*fig.* 123) ou *m*, *n* (*fig.* 124) est réunie par des conducteurs à une platine horizontale *f*, portant les attaches de deux câbles de suspension *g* s'enroulant chacun sur l'un des deux treuils *h* par l'intermédiaire de poulies de renvoi convenablement disposées. Les deux treuils sont réunis mécaniquement à volonté, et peuvent être manœuvrés ensemble ou séparément.

La manœuvre simultanée des deux treuils produit le déplacement vertical de l'électrode composée, c'est-à-dire produit par rapport au bain un écartement égal des électrodes unitaires *a*, *b*, *c* et, en conséquence, donne lieu à une variation de résistance égale pour les trois électrodes.

La manœuvre indépendante de l'un des treuils produit l'inclinaison de l'électrode composée, c'est-à-dire détermine par rapport au bain un écartement inégal des électrodes unitaires et, en conséquence, donne lieu à une variation de résistance inégale à chaque électrode unitaire.

§ II. — ELECTRODES MÉTALLIQUES ET MIXTES

L'emploi d'électrodes verticales ou électrodes-soles à base de métaux ou de conducteurs de seconde classe offre plus de difficultés que celui des électrodes en charbon, mais il est rendu essentiel par certaines fabrications qui nécessitent des matières aussi peu carburantes que possible. D'autre part, on a parfois intérêt à faire entrer directement dans la constitution des électrodes certains produits devant ensuite faire partie des composés élaborés. Enfin, les électrodes métalliques rendent plus facile le refroidissement des pièces entre lesquelles jaillit l'arc. Les électrodes mixtes ont pour but de réaliser des milieux conducteurs ou semi-conducteurs en vue de certaines applications spéciales.

Électrodes métalliques. — *Électrodes tubulaires.* — Plusieurs fours utilisés dans la fabrication de l'acide nitrique possèdent ce genre d'électrodes. Dans le four Schönherr elles sont *tubulaires :* l'une des électrodes consiste en un tube vertical en acier, dont la longueur varie suivant la puissance de l'appareil, et relié à l'un des pôles de la source d'énergie électrique; l'autre électrode est un tube de cuivre refroidi par une circulation d'eau et relié à l'autre pôle ; au centre de cette seconde électrode se trouve un noyau de fer qu'on peut remplacer aisément après usure : sa durée est de 2.000 heures environ et son remplacement ne demande pas plus d'un quart d'heure. L'arc jaillit entre ce tube et l'électrode de cuivre.

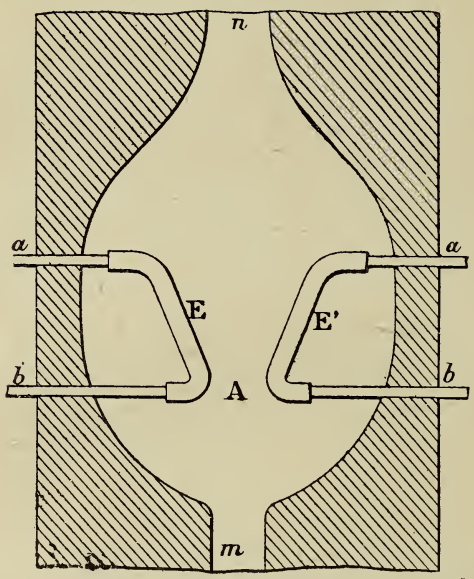


Fig. 125. — Électrodes creuses en acier moulé pour four à réactions gazeuzes (oxydes d'azote, etc.).

Dans le four Moscicki, les électrodes sont concentriques : l'électrode extérieure est un cylindre en cuivre de 15 centimètres de diamètre, fixé à sa base dans une monture en argile ; l'électrode centrale est un tube de 6 centimètres de diamètre à circulation d'eau, fixé dans une monture en porcelaine à la partie supérieure et par où arrive le courant. L'arc jaillit entre ces deux cylindres et sa rotation est produite par un dispositif magnétique.

Dans le four Birkeland-Eyde, les deux électrodes sont situées sur le prolongement l'une de l'autre et sont constituées chacune par un simple tuyau de cuivre, recourbé en forme d'U et refroidi par un courant d'eau ; elles s'usent peu et sont, d'ailleurs, aisément accessibles et remplaçables.

Électrodes à cornes. — Les électrodes métalliques *à cornes* sont utilisées dans les fours Guye et Pauling. Dans ce dernier (*fig.* 125), les électrodes E,E′ sont disposées comme dans un parafoudre à cornes ; elles sont en acier moulé, creuses, de manière à permettre une circulation d'eau continue *ab*, interchangeables et réversibles. L'arc éclate en A, au point où elles sont le plus rapprochées ; soufflé par un courant d'air dirigé de *m* vers *n*, il monte très rapidement et s'étale entre les deux branches du V formé par E, E′. Les gaz nitreux qui prennent naissance dans le four s'échappent par l'ouverture *n*.

Électrodes massives. — On utilise des électrodes métalliques *massives* dans certains fours destinés à la fabrication ou à la fusion des métaux. On emploie de préférence des électrodes de même nature que le métal à fondre : c'est ainsi que dans les appareils destinés à la fusion de l'acier ou du fer, on se sert d'électrodes en fer et dans ceux destinés au cuivre, au bronze ou au laiton, on emploie des électrodes en cuivre. Cependant, certains dispositifs très simples utilisés comme appareils de fusion (*fig.* 126) comportent une anode en fer ou en cuivre de grande dimension et noyée dans un pisé de charbon graphitique M.

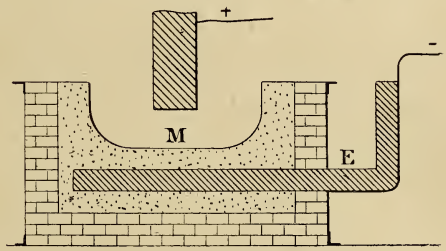


Fig. 126. — Four à électrode métallique E (cuivre) noyée dans un pisé de charbon.

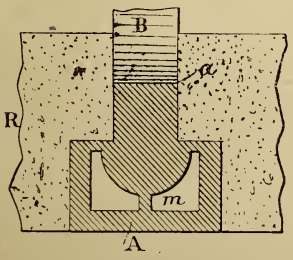


Fig. 127. — Électrode d'acier refroidie pour four-canal (*m*, circulation d'eau.

Dans un four à acier à canaux et cuvettes utilisé par Gin, qui consiste en une sorte de résistance formée par le bain d'acier lui-même, chaque électrode est formée (*fig.* 127) d'un bloc d'acier doux A terminant le canal B de métal à traiter. Ce bloc

d'acier est creusé d'une cavité circulaire *m* dans laquelle circule de l'eau froide. Cette dernière permet d'éviter la fusion d'une partie de l'électrode par le métal liquide, à proximité du point *a* ; cette zone de transition entre les phases liquide et solide du même métal reste ainsi à peu près fixe sans qu'on ait à craindre la fusion de A. L'électrode est renfermée dans la masse réfractaire R qui forme le four lui-même.

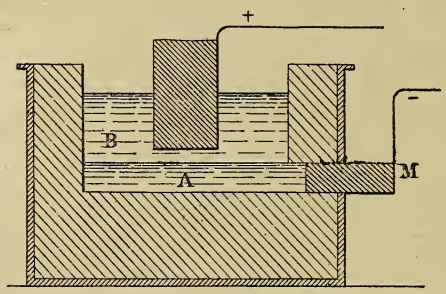


Fig. 128. — Four à électrode en acier (M).

Dans le four Girod (*fig.* 128), le pôle métallique M, également en acier, est placé latéralement dans la maçonnerie réfractaire du four. La partie inférieure du creuset A est préalablement remplie de fragments du métal qu'on désire obtenir dans le four ; après solidification, elle protège le pôle M qui est, en outre, refroidi par une circulation d'eau ; les opérations de réduction et de fusion se font donc en réalité dans la zone B.

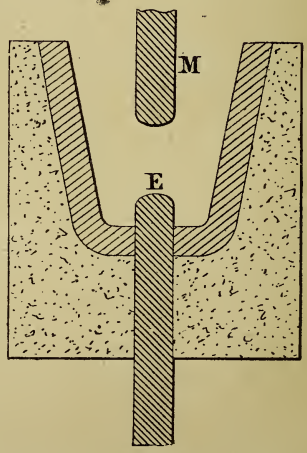


Fig. 129. — Four à électrode-sole métallique, non refroidie.

Électrodes-soles. — Les *électrodes-soles métalliques*, c'est-à-dire à pôles métalliques noyés dans une matière réfractaire et non conductrice, ont donné lieu à plusieurs dispositifs. L'un des premiers fours de ce genre est dû à Siemens (1880). L'électrode verticale M (*fig.* 129) est en charbon et l'électrode inférieure E est une tige de fer : au fur et à mesure de son usure, elle peut, grâce à un mécanisme à vis, pénétrer de plus en plus dans l'appareil. Dans le four Borchers (1896), le revêtement de fond M (*fig.* 130) est en acier ; dans sa masse est fixée une pièce de cuivre R à circulation d'eau ; cette

dernière se fait à l'aide du tube E dans le sens indiqué par les flèches.

Dans les fours plus récents de P. Girod, les pôles sont, soit en graphite recouvert de métal, soit entièrement métalliques. Dans le premier dispositif (*fig.* 131), la couche métallique recouvrant le graphite a pour but de préserver le métal contenu dans le four du contact carburant du graphite. Les pôles P sont noyés dans la maçonnerie du four. Le courant va de chacun de ces blocs à l'électrode supérieure E par faisceaux séparés représentés sur la figure par les lignes pointillées ; il traverse ainsi entièrement l'épaisseur de métal renfermé dans l'appareil.

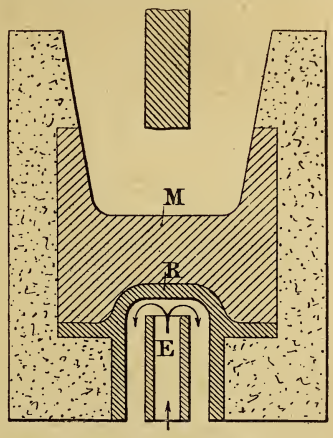


Fig. 130. — Four à électrode-sole métallique refroidie.

Dans le second dispositif (*fig.* 132), il existe plusieurs pôles en acier P refroidis à leur partie inférieure et aboutissant à des canaux *c* réservés dans la maçonnerie. Comme dans l'appareil représenté par la figure 127, ces canaux sont remplis préalablement de métal en vue de protéger les pôles P contre la fusion. Ces derniers sont groupés en parallèle à la sortie du four. Bien entendu, la maçonnerie M est établie de manière à ne pas devenir conductrice par l'effet de la chaleur dégagée pendant l'opération.

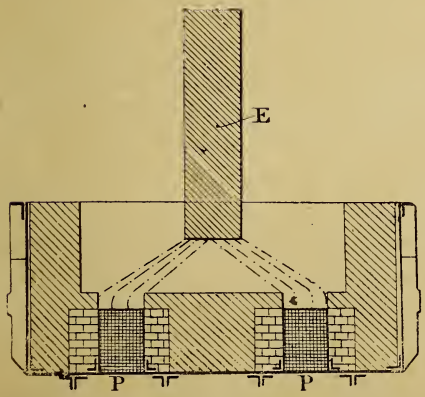


Fig. 131. — Four Girod à pôles métalliques (P) noyés dans une maçonnerie réfractaire.

Électrodes mixtes. — *Pisé conducteur.* — Une sole en carbone pur présente parfois des inconvénients sérieux, notamment dans

l'électrométallurgie de l'acier, le carbone agissant sur le mélange comme carburant, ce qui empêche d'obtenir des produits à faible teneur en carbone. On a été ainsi amené à employer une sole en magnésie ; mais comme cette substance ne conduit pas le courant, on a cherché à la rendre conductrice en lui incorporant du carbone.

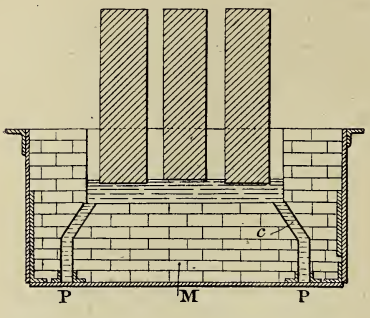


Fig. 132. — Four Girod à pôles métalliques (P) formant canal.

L'électrode-sole ainsi constituée ne comprend pas de conducteur métallique ; elle est formée par un *pisé* formé d'un mélange d'une matière carbonée (brai, graphite, goudron) et d'une matière réfractaire (magnésie, dolomie, silice). On peut faire varier le pourcentage de ces éléments dans l'épaisseur même de la sole, de telle sorte que la couche supérieure, sur laquelle repose l'acier, soit assez pauvre en matière carbonée pour ne pas influer sur la teneur en carbone de ce dernier.

Les aciéries de Firminy, qui emploient un four basé sur ce principe, en ont obtenu de bons résultats. De nombreux pisés ont été essayés. On se sert de goudron comme liant. Au-dessous de 2,5 $^0/_0$ de goudron, le pisé ne s'agglomère pas et, au-delà de 10 $^0/_0$, le mélange devient trop liquide. Les principaux mélanges utilisés sont les suivants : tournure de fonte-goudron-dolomie calcinée, et graphite-goudron-dolomie calcinée. Il est facile, avec ces mélanges, de réaliser des pisés réfractaires contenant de 10 à 20 $^0/_0$ de carbone et qui deviennent très bons conducteurs à haute température par un premier chauffage ; ils restent ensuite conducteurs ou tout au moins ont leur conductibilité très améliorée sans nouvelle chauffe pour les opérations suivantes. En remplaçant la dolomie par la magnésie ou le sable siliceux, on obtient des résultats analogues.

La première coulée contient forcément un peu plus de carbone que la normale ; il faut l'attribuer aux dégagements de goudron lors de la mise en marche du four. Voici, du reste, quelques

chiffres se rapportant à la fusion de tournures d'acier contenant 0,160 % de carbone, 0,360 % de manganèse et 0,349 % de silicium :

	1re coulée.	2e coulée.	3e coulée.
	—	—	—
	0/0	0/0	0/0
Carbone	0,226	0,102	0,140
Manganèse	0,161	traces	0,073
Silicium	0,060	0,027	0,069

Les deuxième et troisième coulées sont normales : la teneur en carbone de l'électrode-sole n'intervient donc pas ou d'une façon insensible. Ajoutons que cette dernière n'exige que fort peu de réparations aux cours des opérations.

Électrodes coulantes. — Gin a utilisé certaines électrodes verticales formées d'un mélange comprenant le métal ou un composé du métal devant être allié à l'élément fondu dans le creuset. C'est ainsi que pour la fabrication du ferro-tungstène, il utilise un four à deux électrodes verticales en série, composées de carbure ou de fonte de tungstène. Le bain contenu dans le creuset est formé d'un mélange d'oxyde de fer et de bioxyde de tungstène. Les électrodes de tungstène carburé entrent en fusion dès le four en marche ; leur carbone brûle aux dépens des oxydes et l'on obtient finalement un alliage ne contenant que 0,15 à 0,25 % de carbone. Ces électrodes mixtes peuvent être également utilisées pour la fabrication du ferro-molybdène : leur inventeur leur a donné le nom d'*électrodes mixtes coulantes.*

Électrodes renforcées. — On a également cherché à augmenter la conductibilité et la résistance mécanique des électrodes de carbone en plaçant dans leur axe un métal. C'est ainsi que Héroult perce l'électrode et remplit le trou d'un alliage d'aluminium et de silicium. La Plania-Werke, de Ratibor, introduit dans l'électrode, avant ou après la cuisson, des bandes de cuivre ou de fer. Ce procédé s'applique particulièrement aux électrodes de grande longueur qui sont ainsi renforcées au profit de leur solidité. La Société française des électrodes ajoute au charbon des métaux en poudre (aluminium, cuivre, etc.) ou des oxydes et sels métalliques qui, sous

l'action d'une haute température ou de réactions chimiques appropriées, mettent en liberté le métal à l'état naissant, ou enfin des matières minérales naturelles telles que le graphite, etc. Ces corps sont incorporés à la pâte à l'état pulvérulent, en proportion convenable, et malaxés avec elle pour former un mélange très homogène dont le traitement demeure, en principe, analogue à celui de la pâte ordinaire.

Signalons aussi les électrodes constituées par des tubes de charbon ou de fer remplis de chaux, d'oxyde de fer ou d'autres matières scorifiantes qui, au cours des opérations, apportent directement la scorie d'affinage au point le plus chaud du bain métallique.

Pisé armé. — M. Keller utilise dans son four à acier (p. 320) un dispositif de sole conductrice mixte (*fig.* 133 et 134) présentant l'avantage de ne pas carburer le produit à fabriquer, comme le font les soles à conducteur en charbon, ni de nécessiter par son refroidissement une action directe du réfrigérant sur le conducteur lui-même ; celui-ci n'a cependant pas besoin d'être séparé du fond de la capacité du four par un intermédiaire.

Dans ce but, un faisceau de barres de fer *a*, en nombre plus ou moins grand et disposées verticalement, fait électriquement corps avec une plaque *b*, disposée sous leurs extrémités inférieures ; ces barres *a* amènent le courant en parallèle du fond du four, la plaque *b* constituant un collecteur de courant par la sortie de ce dernier.

Entre les barres *a* et autour du faisceau qu'elles forment est fortement damé un pisé réfractaire *s*, généralement magnésien. La sole ainsi formée est contenue dans une carcasse métallique *m* dont elle est séparée par une garniture en briques réfractaires *t*.

Cette sole, dont la section conductrice est semi-métallique et semi-réfractaire, est ainsi constituée pour résister parfaitement à la très haute température des matières contenues dans le four avec lesquelles elle est en contact. Cependant elle est très conductrice du courant, à cause des parties de fer qu'elle contient et aussi du pisé dans lequel sont noyées ces dernières et qui devient conducteur à haute température.

Cette sole, par ces qualités, est particulièrement destinée aux traitements des métaux, par exemple à la fabrication de la fonte et de l'acier; en outre, elle présente l'avantage, en raison de ce

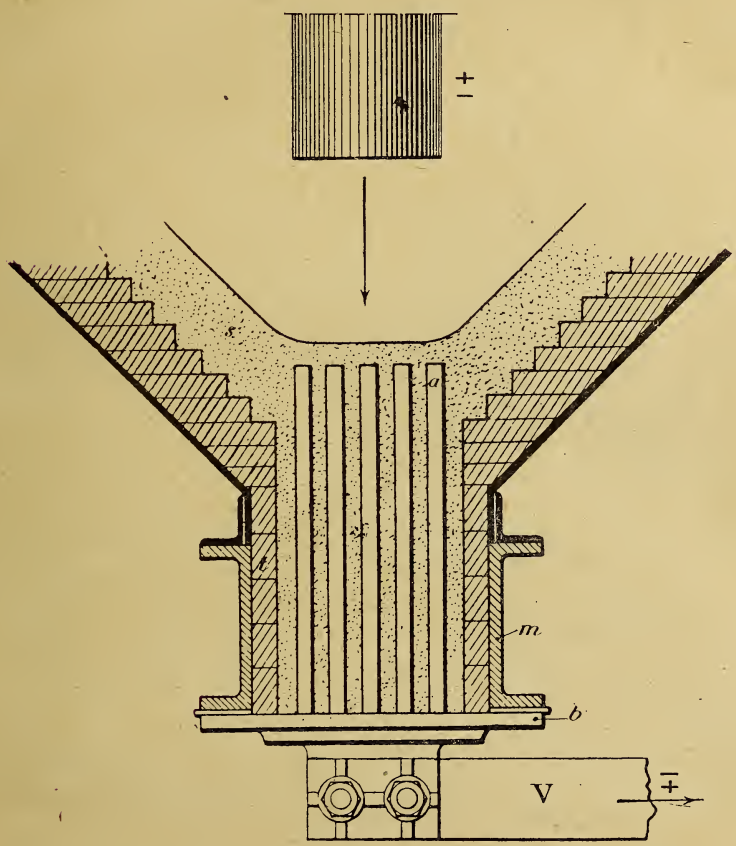


Fig. 133. — Électrode mixte, système Keller, en pisé armé (coupe verticale).

qu'elle est réfractaire à l'action calorifique du foyer et aussi de l'armature métallique qu'elle contient, de ne pas fléchir sous le poids du métal traité qu'elle supporte.

On comprend que les parois métalliques extérieures *m* qui contiennent la partie du four où est disposée la sole, soient suffisam-

ment éloignées du foyer pour être protégées d'une chaleur trop grande; toutefois elles peuvent être refroidies par une circulation d'eau pour préserver plus sûrement la sole d'une fusion possible.

La plaque *b* qui réunit entre elles les barres *a* est placée sur une couche de plusieurs électrodes, en charbon ou autres, disposées à plat sur un fond métallique rigide pouvant être parcouru par une circulation d'eau; des barres de cuivre placées entre les électrodes relient celles-ci à la plaque V par où s'effectue la sortie de courant du four.

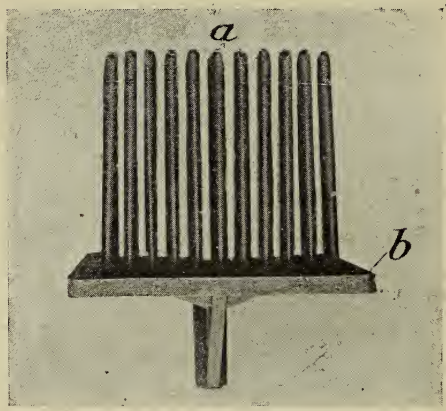


Fig. 134. — Faisceau métallique pour électrode mixte en pisé armé.

L'électrode-sole ainsi réalisée permet un allumage très facile du four, car elle est régulièrement conductrice dans toute sa section transversale grâce aux barres de fer qui sont très voisines et affleurent à son niveau supérieur. Elles sont pour ainsi dire mises en parallèle dès le passage du courant, et la distribution de celui-ci est très régulière. La résistivité de l'ensemble de l'électrode-sole est presque négligeable malgré la présence du pisé de magnésie. Le métal liquide repose directement sur la sole dont la résistance mécanique est considérable. Le refroidissement peut s'effectuer très simplement à l'aide d'une circulation d'eau. La durée de ces électrodes-soles est très longue, le pisé qui réunit les barreaux *a* se durcissant avec le temps. On réalise ainsi une sole non carburante aussi parfaite que possible, permettant un fonctionnement métallurgique certain et très simple et ne donnant lieu à aucune perte industrielle appréciable. Sa composition ne permet pas les fissures.

CHAPITRE III

EXTRACTION DES MÉTAUX

Baryum. — Il est facile d'obtenir le baryum métallique au four électrique. Un mélange de baryte et de charbon placé dans cet appareil donne en effet le métal, celui-ci se volatilisant lentement. En faisant traverser le four par un courant d'hydrogène, on évite son oxydation, et les vapeurs métalliques peuvent être recueillies dans un récipient où elles se condensent par refroidissement.

L'isolement du baryum s'explique par la formation de carbure de baryum, puis par sa dissociation qui met en liberté le métal, tandis que le carbone demeure dans le four comme résidu. On a les deux équations suivantes :

$$BaO + 3C = C^2Ba + CO;$$

$$C^2Ba = 2C + Ba.$$

Guntz a utiliisé l'aluminothermie pour la préparation du baryum, la réaction ayant lieu entre la baryte et l'aluminium. Or, il est facile de remplacer ce dernier métal par le silicium et d'effectuer l'opération au four électrique. Elle se produit (procédé Matignon) avec une grande facilité, d'après l'équation suivante :

$$3BaO + Si = SiO^3Ba + 2Ba.$$

Effectivement, si l'on mélange ces deux substances, baryte anhydre et silicium, dans les proportions théoriques de 3 BaO pour 1 atome de silicium, on constate que la réaction s'effectue régulièrement à 1.200°, le silicium prenant la place d'une quantité équivalente de baryum.

Pratiquement, on place le mélange précédent dans un tube d'acier fermé à une extrémité et chauffé dans un tube de porcelaine dans lequel on maintient le vide pendant toute la durée de l'opération. Le baryum, qui est volatil, distille et vient se condenser dans l'intérieur du tube d'acier, dans une région moins chauffée. On obtient ainsi du baryum renfermant 98,5 $^0/_0$ environ de métal pur.

Cette préparation réussit également bien avec le silicium amorphe et avec les ferro-siliciums riches (90 à 95 $^0/_0$ de silicium), qui sont aujourd'hui des produits de fabrication courante. Cependant le ferro-silicium à 95 $^0/_0$ est assez coûteux et en outre difficile à obtenir, à cause de la volatilité de l'élément silicium au four électrique; on peut néanmoins admettre avec le ferro à 90 $^0/_0$ une quantité de silicium effectif revenant à 0 fr. 50 environ par kilogramme d'alliage, cette dernière quantité étant susceptible de mettre en liberté 10 kilogrammes de baryum métallique.

La préparation se ramène donc à un chauffage qu'il faut réaliser électriquement pour sa bonne régularisation et qui, effectué dans une usine productrice de ferro-silicium avec de l'énergie à bon compte, n'est pas coûteux. Il apparaît donc que cette méthode de préparation du baryum est susceptible de le fournir à bon compte et d'en faire, si les besoins l'exigent, un métal tout à fait industriel.

Le baryum est blanc; il a la couleur de l'étain lorsqu'il est fraîchement coupé, mais il devient gris, puis noirâtre en absorbant l'azote de l'air. Il est mou comme le plomb, mais devient cassant lorsqu'il renferme quelques centièmes de mercure. Il fond vers 850° et émet déjà des vapeurs à 950° environ, bien que son point d'ébullution soit voisin de 1.150°. A l'état de poudre, il peut s'enflammer subitement, surtout si on exerce contre lui des frottements à l'aide d'un corps dur. Il s'allie facilement avec plusieurs métaux et notamment avec le nickel.

Calcium. — Ce métal, dont les intéressantes propriétés chimiques justifient sa production en grand, peut être obtenu au four électrique par électrolyse et par électrothermie. Ce dernier procédé n'a malheureusement pas pu être encore appliqué indus-

triellement. En dissociant à haute température le carbure de calcium au cours même de sa préparation, on obtient, en effet, comme avec le carbure de baryum, d'une part du carbone, qui reste dans l'appareil, et d'autre part du calcium qu'il est facile de condenser et de recueillir à l'état métallique.

En électrolysant dans des proportions données un mélange de chlorure de calcium, de chaux et de charbon, on obtient une masse dont la partie inférieure est constituée en majeure partie par du calcium; le restant est formé de carbure de calcium.

On peut également préparer du calcium sous forme de métal fondu ou cristallisé par l'électrolyse, à la température du rouge sombre, de l'iodure de calcium fondu, ce sel étant bon conducteur de l'électricité. L'électrode négative est constituée par du nickel pur et l'électrode positive par du graphite. La décomposition se produit aisément, l'iode se vaporisant rapidement et le calcium pouvant être recueilli à l'état de métal blanc fondu.

Mais c'est par l'électrolyse du chlorure de calcium seul ou additionné de sels appropriés qu'on arrive aux meilleurs résultats. Pour le traitement du *chlorure de calcium seul*, on opère de la manière suivante :

On place dans un creuset de graphite servant d'anode une certaine quantité de chlorure de calcium que l'on fond au moyen d'un petit arc électrique ; une tige de graphite verticale sert de cathode. Par des additions successives de chlorure de calcium solide, on emplit bientôt le creuset ; puis, après ce premier phénomène de fusion produit par l'arc, on laisse l'électrolyse du chlorure s'effectuer, au moyen d'un courant de 10 à 15 ampères sous 120 volts environ.

Il se forme dans ce cas une croûte solide à la partie supérieure du bain, ce qui permet d'opérer à l'abri du contact de l'air ; il se dégage du chlore en abondance et du calcium est mis en liberté, Mais la résistance électrique du bain change rapidement et la formation probable d'un sous-chlorure fait varier également les conditions de l'électrolyse. Après une heure de marche, on arrête le courant et on brise le creuset. A l'intérieur de celui-ci, se trouve une masse à cassure cristalline : la partie centrale, projetée dans l'eau, s'y dissout facilement en donnant un mélange gazeux formé

d'acétylène et d'hydrogène, ce dernier gaz étant parfaitement pur; elle est constituée par du calcium métallique contenant une très faible quantité de carbure provenant de l'attaque des électrodes.

Le procédé Seward et Kugelgen emploie aussi comme électrolyte le chlorure de calcium fondu. Le principe du four utilisé est de séparer le métal avec une grande densité de courant en opérant sur le sel liquéfié par le courant; le métal à peine isolé est rapidement entraîné dans une partie plus froide de l'électrolyte avant qu'une quantité appréciable de calcium puisse se dissoudre à nouveau dans le sel fondu.

On emploie pour cela un récipient A (*fig.* 135) en fonte avec cathode B en acier et une anode C en graphite. Les deux électrodes sont isolées des parois du creuset par une épaisseur suffisante d'amiante *a*, tandis qu'une circulation d'eau D isole le reste du récipient extérieur en formant une couche de sel solidifié contre sa paroi. Au-dessus de la cathode B, un serpentin *b* produit un anneau E suffisant pour protéger le métal formé.

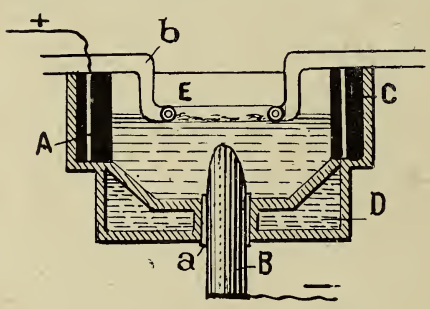


Fig. 135. — Four à électrolyse pour la préparation du calcium.

Grâce à la forte densité du courant, le calcium s'isole à l'état de petits globules qui, lorsqu'ils ont atteint une dimension suffisante, se détachent de la cathode; ils viennent alors flotter à la surface, dans l'intérieur de l'anneau, où ils forment une masse résistante qu'on peut facilement recueillir sans qu'elle s'enflamme au contact de l'air.

L'emploi *de chlorure et de fluorure de calcium (fluorine) mélangés* permet d'obtenir un bain beaucoup plus fluide. La proportion de fluorine est de 20 % environ dans le mélange des deux sels qui, ainsi, permettent au courant d'agir d'une façon très uniforme. Le procédé Rathenau, utilisé industriellement aux usines de Bitterfeld (Allemagne), repose sur ce principe : on électrolyse un mélange de chlorure et de fluorure de calcium fondu au-dessous des points de

fusion de chacun des deux composants. Pour réaliser une fabrication continue, on emploie une cathode de fer mobile qu'on soulève progressivement au fur et à mesure du dépôt ; ainsi le calcium à peine déposé est isolé du bain fondu.

Utilisation industrielle. — Le calcium existe actuellement dans le commerce sous forme de métal contenant 97 à 98,5 % de calcium pur. Sa densité varie entre 1,60 et 1,85 ; il est donc presque deux fois plus léger que l'aluminium. Il possède à peu près la teinte de l'argent. Il ne s'altère que lentement à l'air sec, mais très rapidement à l'air saturé d'humidité. Il brûle avec une flamme blanche très brillante et peut former avec quelques métalloïdes des composés intéressants. Sa dureté est supérieure à celle du sodium, du plomb ou de l'étain, comparable à celle de l'aluminium, mais légèrement inférieure à celle du zinc et du magnésium. Sa résistance à la rupture est de $0^{kg},61$ par millimètre carré.

Allié à l'hydrogène, il forme un hydrure, capable de se décomposer au contact de l'eau avec élimination de l'élément gazeux combiné, d'après la réaction suivante :

$$CaH^2 + 2H^2O = CaO^2H^2 + 6H.$$

C'est là une des propriétés pratiques les plus intéressantes de ce métal : en effet 1 kilogramme d'hydrure de calcium pur peut dégager 1.140 litres d'hydrogène à 20°. Cette combinaison a reçu le nom d'*hydrolithe* (Jaubert) ; sa préparation industrielle est des plus simples.

Le calcium est en outre très avide d'azote. Aussi l'emploie-t-on en métallurgie pour affiner les fontes et les aciers, soit seul, soit sous forme d'alliages siliciés : *siliciure de calcium*, alliages *fer-calcium-silicium*, etc.

Alliages de calcium. — Parmi les autres alliages de calcium, on peut citer le *cupro-calcium*, alliage de cuivre et de calcium qu'on a plusieurs fois proposé pour l'affinage du cuivre ; pour cette application, il est toutefois essentiel qu'il ne renferme pas de traces de silicium ; il possède une belle couleur jaune orangé et est très cassant.

Les alliages *plomb-calcium* ont une plus grande dureté que le plomb et sont moins malléables ; leur coupure est brillante, mais se ternit rapidement au contact de l'air; l'alliage de formule Pb^8Ca^2 fond à 775° ; sa densité est de 7,6 ; il contient 12 % de calcium.

L'*aluminium* forme aussi avec ce métal des alliages intéressants. Leurs propriétés permettent de les utiliser industriellement, principalement lorsque leur teneur en calcium est élevée. En métallurgie, ils constituent un agent précieux de réduction en absorbant les gaz (hydrogène, oxygène, azote), les métaux fondus, et en formant avec eux des combinaisons stables à haute température. On a tout intérêt à obtenir des alliages riches en calcium.

Jusqu'à 8 % de calcium, ces alliages ont la couleur de l'aluminium. Ils sont un peu plus durs que ce métal et se décomposent dans l'eau chaude en donnant de l'hydrogène. Ils sont stables dans l'eau froide et en présence de l'air. Entre 20 et 50 % de calcium, ils sont très poreux et difficiles à polir. L'alliage à 20 % est fragile, cassant, de couleur blanc d'argent et offre une structure cristalline très brillante. Il dégage de l'hydrogène dans l'eau froide. Chauffé dans un courant d'azote ou d'hydrogène, il absorbe ces gaz en formant un azoture ou un hydrure de calcium.

Lorsque la teneur en calcium augmente, les alliages deviennent moins fragiles, mais ils sont de plus en plus instables à l'air et ils agissent sur l'eau avec une plus grande énergie. Il en est de même pour l'absorption des gaz.

Ces alliages sont généralement obtenus par l'électrolyse du chlorure de calcium en présence de l'aluminium. L'appareil comprend un four dans lequel on fond d'abord une certaine quantité d'aluminium que l'on recouvre de chlorure de calcium également fondu. Le récipient est relié au pôle négatif de la source d'énergie électrique, tandis que le pôle positif communique avec une électrode de charbon plongeant dans le bain de chlorure de calcium. Celui-ci est progressivement décomposé, de sorte que le calcium libéré se rend à la cathode d'aluminium où il donne naissance à l'alliage calcium-aluminium. On peut faire varier le pourcentage des éléments dans l'alliage en faisant durer plus ou moins l'opération électrolytique. Il est du reste facile de donner à celle-ci une marche continue.

Glucinium. — La réduction de la glucine, GlO, par le charbon au four électrique donne du carbure de glucinium, mais non le métal. Par contre on peut obtenir des alliages de glucinium en réduisant l'oxyde de glucinium par le charbon en présence du métal ou de l'oxyde du métal à allier.

C'est ainsi qu'il est facile de préparer des *alliages de cuivre et de glucinium* en utilisant les mélanges suivants, en poids :

	N° 1	N° 2
Glucine	250	250
Oxyde de cuivre	500	1 900
Charbon	100	250

Les alliages à 5 % de glucinium se liment et se polissent très facilement; ils peuvent être martelés à chaud et à froid et ne s'oxydent pas à l'air; mais, sous l'action de l'hydrogène sulfuré, ils se ternissent légèrement. L'acide nitrique les dissout très facilement. Un alliage composé de 0,5 % de glucinium et 99,5 % de cuivre possède une grande sonorité. En suivant une marche identique à celle qui concerne la préparation des alliages cuivre-glucinium, on peut préparer également les alliages de glucinium avec les métaux usuels et avec un certain nombre de métaux réfractaires, tels que le chrome, le molybdène, le tungstène.

On peut obtenir du *glucinium métallique* en électrolysant le fluoruré double de glucinium et de sodium fondu pur. En comprimant la poudre de métal réduit en cylindres que l'on fond entre 1.300 et 1.400 degrés au four électrique, on obtient le métal pur à 99,5 %. Il fond à 1.280° C environ. L'impureté du métal primitif est due à la présence du fluorure de sodium retenu qui favorise la formation d'une pellicule d'oxyde, laquelle, en présence d'oxyde de carbone, donne du carbure; sa chaleur de fusion est de 277 calories par gramme, ce qui est la plus haute connue en raison du haut point de fusion et du faible poids atomique de ce métal.

La dureté du glucinium est supérieure à 6; sa conductibilité n'est que le douzième de celle du cuivre.

Le *glucinium* et l'*aluminium* fondus sont miscibles, mais ne semblent pas s'allier, car la solution solide contient seulement 8 % d'aluminium au maximum; le point entectique est 644° C.

Avec le *cuivre* il semble se former Cu^2Gl et $CuGl^2$; avec le *fer* on a probablement $FeGl^2$ qui fond entre 1.400 et 1.500° C. L'*argent* ne se combine pas au glucinium et donne seulement diverses solutions solides ; l'addition de proportions croissantes de glucinium développe sa ductilité et diminue sa dureté. L'étude des alliages avec le *magnésium* semble intéressante à plus d'un titre, mais ce dernier métal bout, à la pression ordinaire, au-dessous du point de fusion du glucinium, et on ne peut savoir lequel des deux métaux est ou non miscible.

Plomb. — On peut extraire le plomb de ses minerais à l'aide d'un four à électrolyse comme on le fait pour l'aluminium, mais les essais effectués jusqu'ici dans cette voie n'ont pu encore s'étendre à l'industrie. Comme fondant de la galène (sulfure de plomb, SPb), on a expérimenté de nombreux sels fondus, entre autres la cryolithe, la fluorine, les fluorures de sodium et de potassium, les chlorures de sodium et de magnésium, le fluorure et le chlorure de plomb, les chlorures de potassium et de calcium.

Les chlorures présentent sur les fluorures l'avantage d'avoir des matières étrangères (silice, chaux, oxyde de fer, etc.) solubles dans l'eau après leur transformation en chlorures, au sein de l'électrolyte fondu ; les sels qui en résultent peuvent donc cristalliser ensuite et servir pour plusieurs opérations. De plus, avec les électrolytes chlorurés, le rendement du courant électrique croît avec la température.

Pour l'opération, on se sert de galène broyée finement qu'on dépose au fond du four électrique sur une couche de plomb fondu formant cathode. L'anode est constituée par un assemblage de tiges de graphite. Les récipients peuvent être en argile, mais de préférence on les construit en charbon graphitique qui résiste mieux aux attaques chimiques.

Les chlorures alcalins et le chlorure de calcium constituent un électrolyte convenable pour la réduction de la galène. Les premiers ont l'avantage de permettre un faible voltage de décomposition, soit 5 volts environ, tandis que le chlorure de calcium, en présence du sulfure de plomb, nécessite une tension minimum de 20 volts. Cependant le chlorure de calcium en fusion est moins volatil que

les chlorures alcalins et possède une fluidité supérieure. Il n'attaque les creusets d'argile qu'au-dessus de 1.000° C.

Au début de l'opération, il se dégage une grande quantité de chlore, d'après la formule :

$$Cl^2Ca + PbS = Pb + CaS + 2Cl.$$

Le calcium mis en liberté réduit la galène en formant du plomb métallique et du sulfure de calcium. Lorsqu'une certaine quantité de ce dernier corps a pris naissance, la décomposition du chlorure cesse, la force électromotrice des sulfures étant moindre que celle des chlorures. Cependant, par l'action d'une température suffisante, soit 1.200° environ, le sulfure de calcium se décompose : le calcium libre s'allie avec le plomb fondu de la cathode, puis, mis en liberté, peut servir à réduire une nouvelle quantité de galène.

Pendant la réduction électrolytique, on ne constate aucune perte par volatilisation, le plomb réduit étant constamment recouvert de sels fondus dont la température est inférieure à celle de l'ébullition de ce métal.

Étain. — On ne connaît que peu de choses sur l'électro-métallurgie de l'étain, et jusqu'ici elle s'est limitée au désétamage des déchets de fer-blanc par voie d'électrolyse. La préparation purement thermique de l'étain dans les fours à cuve ou à réverbère est même, en général, assez peu connue. Cependant la fusion de ce métal au four à réverbère est employée en Cornouailles depuis très longtemps. Le procédé, dit *procédé de Cornouailles*, est en général simple, mais nécessite dans les détails une longue pratique. Le minerai d'étain, la *cassitérite*, SnO^2, renferme, après lavage, 63 à 64 % d'étain. C'est alors une poudre humide, dense, brune, d'une finesse de 0,5 à 1 millimètre. Après séchage, on la mélange avec un réducteur de faible valeur, une sorte d'anthracite nommée *culm*. On travaille rarement le minerai de Cornouailles seul, mais on l'additionne de minerais de Bolivie ou de Malacca. Ordinairement, on ajoute 20 à 25 % de *culm*, sans fondant. Un four reçoit 3 à 4 tonnes de minerai et trois quarts de tonne de charbon de réduction, dont une partie aussi comme combustible.

L'augmentation de température doit se faire très lentement,

surtout si la gangue est siliceuse; sans cette précaution, on aurait de trop grandes pertes dans les scories. On mélange la charge à l'aide d'un ringard en fer. Dans certaines installations, on ajoute des rognures de fer pour faire passer certaines impuretés dans la scorie de fer.

Après six à huit heures, toute la charge est versée dans des cuves en fonte souvent chauffées et contenant de 4 à 5 tonnes. La scorie est coulée dans des caisses en fer où elle se solidifie. La première scorie, riche, contient de 14 à 16 $^0/_0$ d'étain et est travaillée à nouveau. Avec les scories finales à 6 ou 7 $^0/_0$ d'étain et des déchets de plomb, on produit l'étain de soudure. Dans les installations modernes, on ne laisse que 2,5 à 3 $^0/_0$ d'étain dans la scorie; dans les autres, il n'est pas rare d'en trouver de 4 à 6 $^0/_0$.

L'étain brut est coulé en gros saumons et est encore très impur. On fond ces saumons dans un four à réverbère à basse température et l'on sépare l'étain pur de la scorie dure qui consiste principalement en alliage d'étain et de sulfure et arséniure de fer. L'extraction de l'étain de cette dernière partie présente de grandes difficultés et c'est le principal but du procédé électrique d'en éviter la formation.

L'étain provenant de cette deuxième opération titre 96 à 98 $^0/_0$. Le raffinage se fait dans de grandes cuves à chauffage intérieur. La purification oxydante s'effectue, soit par insufflation d'air dans le métal, soit par agitation avec de grosses pièces de bois vert. Dans les installations modernes, on insuffle de la vapeur sèche et de l'air à travers le métal.

De temps en temps, on coule de petites éprouvettes. D'après la façon de se solidifier, l'aspect de la cassure et le cri de l'étain, on évalue à 0,2 $^0/_0$ près la teneur en étain. L'étain raffiné, titrant de 90,6 à 99,8 $^0/_0$ de métal pur, est coulé en saumons de 12,7 kgs.

Traitement électrothermique. — On pourrait penser que le four électrique, à cause de sa température élevée, n'est pas approprié à la fusion de l'étain. Cette supposition est erronée, car la réduction de l'oxyde d'étain par le charbon nécessite une température assez élevée, particulièrement si l'on veut séparer les impuretés. En employant ces hautes températures dans les fours à réverbère, les pertes d'étain sont inévitables si l'on ne prévoit pas de dispositifs

compliqués de condensation. Un four électrique bien disposé évite cet inconvénient; il réduit en outre considérablement la formation de scorie dure et est économique lorsque l'énergie est bon marché.

On peut obtenir des scories qui ne renferment pas plus de 0,25 % d'étain. Il est cependant plus économique de travailler de façon à laisser 14 à 16 % d'étain dans les scories et de traiter celles-ci à l'état chaud dans un deuxième four pour en extraire le métal.

La réaction partielle qui se produit lors de la réduction de l'oxyde d'étain par le charbon est la suivante :

$$(1) \qquad SnO^2 + C = Sn + CO^2.$$

Mais la réduction a lieu aussi, au moins pour les deux tiers, suivant l'équation :

$$(2) \qquad SnO^2 + 2C = Sn + 2CO.$$

L'oxyde de carbone brûle en dehors du four. Il agit aussi partiellement comme réducteur en traversant la charge.

Dans des conditions appropriées et après quelques heures de fonctionnement, les réactions (1) et (2) se produisent également.

La réduction de 118 grammes d'étain nécessite 145.300 calories-grammes. La combustion de 12 grammes de charbon en gaz carbonique fournit 96.960 calories-grammes et celle de 24 grammes de charbon en oxyde de carbone 58.000 calories-grammes.

D'après l'équation (1), il est donc nécessaire de fournir :

$$145.300 - 96.960 = 48.340 \text{ cal.-gr. pour } 118 \text{ gr. d'étain.}$$

Cela correspond à 409.661 calories-grammes par kilogramme d'étain et à 474 kilowatts-heure par tonne d'étain.

De même, l'équation (2) montre qu'il faut :

$$145.300 - 58.000 = 87.300 \text{ cal.-gr. pour } 118 \text{ gr. d'étain.}$$

Cela correspond à 855 kilowatts-heure par tonne d'étain.

Si les deux réactions se produisent également, il faut donc théoriquement :

$$\frac{2}{474\ 855} \times 665 \text{ kilowatts-heure par tonne d'étain.}$$

Mais il faut compter en plus la quantité de chaleur nécessaire pour porter la charge à la température de réaction. Dans la zone de réaction, la température atteint 1.400° à 1.600°C. Par tonne de métal, il faut traiter environ 1.280 kilogrammes de minerai à 90 % d'oxyde. Pour une scorie de teneur égale à 16 ou 20 %, on compte 220 kilogrammes de scorie par tonne d'étain. La fusion de 1 kilogramme de scorie nécessite 500.000 calories-grammes ou 0,6 kilowatt-heure, ce qui correspond à 130 kilowatts-heure par tonne d'étain. La quantité de chaleur de la charge et de l'étain fondu ne dépasse pas 65 kilowatts-heure. Pour la perte de chaleur par conductibilité, circulation d'eau, etc., on peut compter 130 kilowatts-heure. Les gaz des fours sortant à 800° C. représentent une perte de 150 kilowatts-heure. La consommation totale d'énergie par tonne d'étain s'établit donc comme suit :

Réduction	665 kw.-h.
Scorie	130
Chaleur spécifique	65
Rayonnement	130
Gaz	150
Total	1.140 kw.-h.

Dans les fours d'essais, relativement petits, on dépasse naturellement cette valeur, mais la dépense reste très admissible.

Les premiers essais industriels concernant l'électrométallurgie de l'étain au four électrique sont dus à Maclaren qui les effectua à Londres en 1909. Ils furent poursuivis en 1910 par Walmsley, au Northampton Institute. On avait étudié un four à courant alternatif monophasé de 800 ampères et 50 volts ; mais, on ne disposait à l'Institut que de courant continu à 300 ampères sous 100 volts. Cependant le courant continu n'est pas très approprié à ces recherches par suite, d'une part, du trop grand dégagement de chaleur au pôle positif et, d'autre part, des actions électrolytiques sur la scorie.

Des essais effectués sur une assez grande échelle ont eu lieu récemment en Cornouailles pour le compte de la Gröndal Kjellin C°, de Londres.

Le premier petit four d'essai était analogue à celui d'Harmet

pour la réduction des minerais de fer. Il comprenait une chambre en briques de magnésite avec revêtement en goudron et magnésie dont la voûte portait une ouverture pour l'introduction des matières premières. Le diamètre intérieur était de 14 centimètres et la hauteur totale de 35 centimètres.

Deux baguettes de charbon inclinées, ayant 63 millimètres de diamètre, servaient d'électrodes et aboutissaient à environ 60 millimètres du fond. L'appareil ne comportait aucune circulation d'eau pour le refroidissement.

Dans le premier essai, la charge a consisté en :

Minerai à 60 % d'étain	9 kilogrammes
Poudre de coke.....	$2^{kg},3$
Fondant.....	2,3

Cependant, par suite de défaut de courant, il ne fut réduit que $5^{kg},5$ de minerai. Sur les 40 kilowatts-heure utilisés, 15 servaient au chauffage et 29 à la réduction. La fusion donna $2^{kg},4$ d'étain en barres et $0^{kg},6$ de déchets correspondant à un rendement de 85 %. La dépense de courant correspond à 8.960 kilowatts-heure par tonne d'étain.

Dans un autre essai, en traitant $7^{kg},3$ de minerai, on obtint $2^{kg},9$ d'étain pur et $1^{kg},1$ de déchet, soit un rendement de 90 %. On dépensa 19,2 kilowatts-heure, ce qui correspond à 4.900 kilowatts-heure par tonne de métal.

L'étain ainsi obtenu a une pureté supérieure à 99 % et renferme seulement un peu de fer, mais pas d'arsenic. Pour une bonne marche du four, la scorie coule bien, est grise, d'aspect vitreux et renferme en moyenne 0,5 % d'étain. Dans certains cas, on obtint une scorie visqueuse, noire et renfermant jusqu'à 8 % d'étain [1].

Installations électriques. — Après ces essais préliminaires, on a exécuté des essais en grand. Le courant utilisé était du courant

[1] L'électrolyse de la scorie fondue avec du carbonate de soude et dissoute dans l'eau donne sur des cathodes de fer un bon dépôt d'étain ; cependant, dans ces conditions, le rendement n'a pas été très élevé.

En transformant en chlorure l'oxyde d'étain de la scorie, on consomme théoriquement pour l'électrolyse 1.820 kilowatts-heure par tonne. En supposant seulement un rendement de 50 % en courant, le procédé peut être pris en considération lorsque le prix du courant est faible.

alternatif triphasé de 50 périodes et 650 à 675 volts. Un transformateur à huile permettait d'avoir à volonté au secondaire 30, 40, 50 ou 60 volts. Dans le circuit secondaire de chaque phase était disposé un ampèremètre ; un wattmètre enregistreur était placé dans le circuit primaire. Les barres conductrices étaient reliées aux électrodes par des câbles flexibles en évitant le plus possible les phénomènes d'induction. On ne pouvait pas éviter une diminution à 0,90 de la valeur moyenne du facteur de charge pour les fortes intensités de 2.500 ampères.

Fours. — Le four électrique employé est un four à cuve. Dans les appareils à cuve ordinaires, une grande quantité d'étain pénètre dans la maçonnerie. On peut la retirer après démolition du four, mais dans les grandes installations cela représente un capital qui n'est pas négligeable. Cet inconvénient est en grande partie évité dans le four électrique à cuve.

Dans celui-ci sont disposées trois électrodes de 20 centimètres de longueur avec porte-charbons et dispositifs de réglage. La formation d'un arc direct est évitée: La charge forme autour de la zone de réaction un cône dans lequel les électrodes se brûlent librement, entourées de gaz incandescents servant comme résistance. Des dispositions ont été prises pour éviter les pertes de métal par volatilisation.

A différentes hauteurs sont placés des trous de coulée pour le métal et la scorie. Quand ils sont bouchés par une scorie très riche en fer, on les rend libres à l'aide d'une électrode auxiliaire ou la flamme d'un chalumeau oxy-acétylénique qui rend le même service.

Marche de l'opération. — Le four est chauffé préalablement par un petit feu de bois ou de coke. Par 100 kilogrammes de minerai on ajoute en moyenne 15 kilogrammes de culm. Au début de la charge, on travaille avec 60 volts et environ 1.000 ampères par phase. Quand la réaction se poursuit, on applique le courant normal, soit 2.500 ampères sous 40 volts environ.

Au commencement de la charge, les variations de courant peuvent être relativement élevées, mais elles cessent aussitôt que les électrodes brûlent librement.

La première coulée de métal fut faite après une demi-heure, et la première coulée de scorie après plusieurs heures. L'aspect de la scorie indiquait la bonne marche du four. Celui-ci fonctionne normalement quand la scorie est vitreuse, vert brun foncé et lorsqu'elle coule bien.

Après plusieurs heures de fonctionnement, on fait certaines additions à intervalles réguliers pour faire passer dans la scorie les arséniures et sulfures de fer et éviter par cela la formation des scories dures. On obtient ainsi avec des minerais pas trop impurs un métal à 98 % d'étain. En employant le minerai ordinaire de Bolivie, d'une teneur de 49,5 % seulement d'étain et d'environ 15 % de fer, on obtient en moyenne un rendement de 90 % atteignant parfois 97 %.

Le métal liquide est réuni dans des cuves chauffées et l'on insuffle de l'air à l'aide de tubes de fer perforés. Par ce procédé simple, on atteint une pureté commerciale de 99,75 % et plus. Il ne reste plus alors qu'à couler en saumons.

Rendement. — Les trois facteurs, *rendement en étain*, *consommation d'énergie* et *perte dans la scorie*, sont étroitement liés. On peut aisément produire une scorie qui ne renferme que 0,25 % d'étain, mais alors le procédé est peu économique, car on dépense 3.000 kilowatts-heure par tonne de métal. D'autre part, avec une scorie renfermant 17 à 19 % d'étain, on peut abaisser à 1.300 kilowatts-heure par tonne la consommation d'énergie. Mais ce procédé n'est pas non plus économique, car la scorie riche ne peut pas être travaillée de suite.

On obtient une marche économique en se plaçant entre ces deux procédés extrêmes et en extrayant plus de 96 % de l'étain. Comme exemple typique, voici la moyenne des résultats obtenus pendant une semaine de marche continue : Comme matières premières on a pris 9.551 kilogrammes de minerai à 57 %, renfermant par conséquent 5.444 kilogrammes d'étain, et des déchets renfermant 1.054 kilogrammes d'étain, soit en tout 6.498 kilogrammes d'étain.

On a produit 6.428 kilogrammes d'étain représentant un rendement de 96,75 %.

La consommation d'énergie a été la suivante :

Pour le chauffage.....	1,778 kw.-h.
Pour la réduction.....	13,935
Consommation totale.....	15,113 kw.-h.

Cette consommation totale correspond à 2.200 kilowatts-heure par tonne d'étain. La consommation des électrodes a été de 12kg,7 par tonne d'étain. Certains jours, la dépense de courant s'abaisse à 1.700 kilowatts-heure par tonne. Le minerai employé était très humide (15 % d'eau), ce qui, naturellement, augmente la dépense d'énergie.

La fusion électrique de l'étain donne donc des rendements nettement élevés. Si l'on travaillait avec deux fours, dont le second traiterait la scorie riche, soit pour obtenir le métal, soit pour obtenir de la soudure avec du plomb, et sur une échelle suffisante, on pourrait ne consommer que 1.400 kilowatts-heure par tonne, c'est-à-dire atteindre un rendement électrique de 52 %. Par un assortissage convenable des minerais, ce rendement s'élèverait sans doute; dans une installation de grande importance, avec les aménagements modernes, ces résultats pourraient être encore améliorés.

En résumé :

1° Le four électrique donne, dès le début, de l'étain pur, en marche continue, ce qui n'est pas le cas du four à réverbère ;

2° La formation de crasses est fortement limitée ;

3° Le four électrique n'exige que 14 % de charbon réducteur au lieu de 20 à 25 % au réverbère.

La main-d'œuvre est moins chère, car trois hommes par équipe suffisent pour le service; l'encombrement est aussi bien moindre ;

L'usure des électrodes est si faible qu'elle n'entre point en ligne de compte.

Ainsi, avec de l'énergie à un prix acceptable la possibilité existe de la fusion des minerais d'étain par voie électrothermique. Cela présente un grand intérêt industriel, au moins pour les gisements de Banca qui renferment de bons minerais d'étain, quoique pas très riches, et dans le voisinage desquels existent des chutes d'eau, tandis que le charbon y est cher. Il n'y aurait du reste aucun

inconvénient, à employer comme réducteur le charbon de bois qui doit y être moins coûteux. Avec un fondant convenable, il offrirait même plus de commodité que le culm. Les indigènes peuvent être utilisés comme ouvriers. Enfin, le transport du métal, étant plus économique que celui du minerai ne renfermant que 55 % d'étain, il y a, de ce fait, un nouveau facteur favorable à l'installation électrique dans le pays. Cependant de nombreux détails restent encore à préciser.

Récupération du plomb. — Les essais de Mattonet ont porté sur des minerais d'étain contenant environ 50 % environ de plomb, dans le but d'éliminer le plus possible ce dernier de l'étain obtenu. Les premières recherches ont porté sur un minerai cru répondant à la composition suivante :

Étain	50,30 %
Fer	7,62
Cuivre	0,44
Bismuth	0,18
Zinc	3,34
Plomb	1,90
Silice	11,42
Alumine	1,66
Chaux	0,14
Soufre	6,66

Le soufre, dans ce minerai, est combiné au cuivre et au fer.

L'auteur pensait qu'en opérant avec une scorie faiblement acide, dans laquelle devrait passer tout le plomb, on obtiendrait une matte renfermant le fer et le cuivre. En réalité, la matte obtenue est insignifiante, l'étain assez impur et les pertes par volatilisation relativement élevées. On obtient finalement un rendement total de 85 %.

On arrive à de meilleurs résultats par l'emploi d'une scorie neutre ou faiblement basique et alcaline. Soit un minerai correspondant à la composition suivante :

Étain	52,11 %
Plomb	2,53
Bismuth	0,19
Cuivre	0,45
Zinc	4,10
Fer	7,97
Chaux	0,15
Alumine	1,75
Silice	11,95
Soufre	0,84

Ce minerai est préalablement grillé et le lit de fusion calculé de façon à former une scorie silicatée dont on augmente la fluidité par une addition de soude; on obtient un métal renfermant de 94,51 à 95,80 % d'étain; la teneur de la scorie en étain oscille entre 1,06 et 1,62 %.

On arrive à des résultats encore plus satisfaisants par l'emploi d'un mélange ayant la composition suivante :

Minerai d'étain	50kg
Charbon	6,2
Soude	4,5
Chaux	5,0

On obtient un régule d'étain de 22kg,4 ayant l'une des compositions ci-après :

	N° 1	N° 2	N° 3
Étain	97,21	97,30	96,76
Plomb	1,67	2,02	1,84
Cuivre	0,11	0,27	0,19
Fer	1,01	1,41	1,21
Bismuth / Zinc	Traces	Traces	Traces

Le rendement en étain est de 86 %. La composition des scories résiduelles est la suivante :

Cuivre	1,42 %
Plomb	0,3
Zinc / Fer	2,7

La perte en étain, dans ces scories, est de 1 % environ.

Au début, la température de fusion est de 1.000 à 1.100° et, en marche normale, de 900 à 1.000°. La consommation d'énergie électrique est, au début, de 200 ampères sous 20 volts et, au cours de l'opération, de 90 ampères sous 25 volts environ.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec un silicate et un mélange de 3 parties de soude et 4 parties de chaux ; par tonne d'étain fondu, la consommation de produits alcalins n'est ainsi que de 200 kilogrammes, soit une dépense de 12 fr. 50 environ.

L'étain obtenu contient un peu de plomb par suite de la nature basique de la scorie. Il ne se forme pas de matte ; un grillage préalable n'est donc pas nécessaire.

Le four électrique qui convient le mieux à cette réduction est un four à résistance. En comparant ce procédé aux méthodes ordinaires, on constate que la réduction électrothermique a surtout l'avantage d'obtenir une scorie trop pauvre pour être traitée à nouveau et de réduire ainsi la durée des opérations. Par contre, les pertes par volatilisation sont élevées (jusqu'à 15 %). Mais en opérant sur de grandes quantités de matières, on pourrait sans doute les diminuer beaucoup. Du reste, le rendement total n'est pas inférieur à celui des autres procédés.

Par refroidissement progressif depuis 230° (température de fusion des alliages étain-plomb à 2 ou 3 % de plomb), on peut obtenir de l'étain ne renfermant plus que 0,2 % de plomb et un alliage plus riche à 10 % de plomb. Il n'y a pas intérêt à pousser l'enrichissement de ce dernier au-dessus de 10 % ; de même, il ne paraît guère possible d'éliminer le plomb au-dessous de 0,2 %, car il faut déjà deux opérations pour obtenir de l'étain à 2 % de plomb et trois opérations pour celui à 3 %.

Extraction de l'étain des déchets industriels. — Le procédé Wile concerne uniquement la récupération de l'étain des déchets métalliques renfermant ce métal en proportion suffisante pour justifier leur traitement. L'étain étant obtenu par voie d'électrolyse [1], on obtient, non un métal fondu, mais un amas de petits

[1] La description des méthodes électrolytiques pour le traitement des déchets de fer blanc a été donnée dans notre ouvrage sur *Les Industries électrochimiques*, p. 465 et suiv. — Béranger, édit. Paris, 1910.

cristaux très oxydables. Les fours ordinaires occasionnent une perte considérable, tandis qu'avec le four électrique on obtient un rendement très satisfaisant.

On se sert dans ce but d'un four à résistance qu'on charge, par la partie supérieure, avec les cristaux d'étain humides, mêlés d'un peu de carbone. La masse tombe sur une scorie siliceuse précédemment introduite et fondue au moyen d'un arc électrique. La suite de la chauffe se fait uniquement par résistance. Avec une intensité de 800 à 1.000 ampères sous 220 volts, on obtient sans difficulté un culot métallique parfait. Cependant, si l'on veut éviter une perte d'étain pouvant atteindre 17 %, il est indispensable d'obtenir une température très élevée (2.500 à 3.000°) qui évite le passage d'une certaine quantité de métal à l'état de silicate d'étain. Cette perte peut être réduite à 0,5 % en maintenant la température indiquée et en utilisant une scorie contenant les éléments suivants :

Silice	66,6 %
Chaux	16,6
Soude	16,6
	99,8 %

L'opération analogue dans un four ordinaire à réverbère est moins coûteuse ; mais on n'obtient pas, comme avec le four électrique, une volatilisation à peu près nulle, un minimum de pertes dans la scorie et une séparation rigoureuse du fer et du cuivre qui, à 3.000° environ, passent dans cette scorie contrairement à l'étain. Bien entendu, dans le traitement électrothermique il faut employer des fours clos pour éviter l'accès de l'air. Le rendement, dans ce cas, atteint 93 à 95 % ; l'énergie électrique dépensée est de 700 kilowatts par tonne d'étain produite.

On peut ainsi traiter toutes sortes d'étains commerciaux : déchets de soudure, étain entraîné par l'huile de palme servant au polissage des plaques d'étain, déchets de fer-blanc, etc. Il est cependant nécessaire d'examiner les différents lots avant leur fusion au point de vue de leur origine et de leur composition approximative pour arriver à un traitement en rapport et, ainsi, à un rendement maximum.

Cuivre. — Les minerais de cuivre qu'on traite en vue de l'extraction du métal comprennent les *cuivres natifs*, les *oxydes et carbonates*, et les *sulfures*.

Cuivre natif. — Dans la métallurgie ordinaire, les *cuivres natifs* sont simplement affinés par fusion. En principe, rien ne s'oppose donc à ce que cette opération soit effectuée au four électrique. Lyon et Keeney, en vue de traiter électriquement les minerais de cuivre natif exploités dans l'État de Michigan (Etats-Unis), ont utilisé des fours présentant les caractéristiques suivantes : courant alternatif monophasé de 75 volts et 600 ampères ; fond du creuset en charbon et formant l'un des pôles, l'autre pôle étant constitué par une électrode supérieure mobile.

Les minerais traités renfermaient environ 34 $^0/_0$ de cuivre, 33 $^0/_0$ de silice, 22 $^0/_0$ de fer et une assez forte proportion d'alumine. Par le traitement au four électrique, on obtient du cuivre très pur, contenant jusqu'à 99,5 $^0/_0$ de ce métal. La teneur en soufre et en arsenic est généralement faible (0,25 $^0/_0$ de soufre, 0,002 $^0/_0$ d'arsenic); celle en fer est voisine de 2 $^0/_0$. On estime, d'après les essais, que la fusion électrique permet facilement d'obtenir, à partir de cuivres natifs impurs, un cuivre contenant de 95 à 98 $^0/_0$ de métal pur; les pertes par vaporisation restent inférieures à 1 $^0/_0$; celles par scorification ne dépassent pas 0,5 $^0/_0$. La consommation d'électrodes peut n'être que de 3 à $4^{kg},5$ environ et la dépense d'énergie de 625 kilowatts-heure par tonne de minerai. Les pertes de métaux précieux (argent, or) ne sont pas supérieures à celles produites dans les fours ordinaires.

Lorsque la scorie ne renferme pas un pourcentage exagéré d'alumine et de magnésie, elle peut, par sa richesse en silice et en fer, être utilisée pour la fabrication du ferro-silicium (p. 408).

Minerais oxydés. — Le traitement des *minerais oxydés,* basé sur la réduction à l'aide du charbon, se fait dans une atmosphère réductrice dont s'accommode très bien le four électrique. Le seul inconvénient paraît être l'effet du carbone des électrodes sur les oxydes de fer de la charge qui donne naissance à du fer métallique se mélangeant au cuivre. On est donc obligé de raffiner celui-ci

davantage ; ce raffinage s'effectue d'abord par fusion oxydante au réverbère et ensuite par électrolyse.

Par réaction entre le minerai brut et le minerai grillé, il semble qu'on puisse obtenir de premier jet du cuivre noir utilisable et en même temps une scorie se séparant nettement. On a alors la réaction :

$$Cu^2S + 2CuO = 4Cu + SO^2.$$

Les essais effectués à ce sujet par Schilowski comportaient un four dont les deux électrodes, en charbon, plongeaient dans la scorie. Un mélange de 64 % de minerai grillé et de 36 % de minerai cru donne une matte ayant la composition suivante :

Cuivre	53,15 %
Fer	21,55
Soufre	22,30

Cette matte ne contient pas de traces d'arsenic. La scorie contient 0,6 % de cuivre. A la partie inférieure, il se forme une couche de speiss à 49 % environ de cuivre. Le maximum de consommation d'énergie a lieu quand on fond le minerai seul ; le minimum a lieu quand le mélange renferme 64 % de minerai grillé. Il faut aussi tenir compte de ce fait que le speiss formé est d'un emploi difficile : on doit donc considérer aussi le rapport du cuivre contenu dans la matte à celui contenu dans le speiss. Les meilleures conditions sont réalisées pour une charge renfermant de 60 à 70 % de minerai grillé. On a alors la plus faible dépense d'énergie électrique ; environ 5 % du cuivre entrant en réaction sont scorifiés, et le poids du cuivre contenu dans le speiss n'est que le neuvième environ de celui du cuivre renfermé dans la matte.

Minerais crus arsenicaux. — Le traitement des *minerais crus* (pyrites cuivreuses) peut être envisagé à divers points de vue, suivant la composition exacte du sulfure. C'est ainsi qu'avec les minerais arsenicaux, il peut y avoir intérêt à récupérer l'arsenic. C'est le cas du minerai suivant :

Cuivre	10,1 %
Soufre	15,0
Fer	27,1
Arsenic	9,25
Alumine	9,45
Manganèse	0,48
Silice	20,30

On emploie un four à tube de dégagement latéral aboutissant à une chambre de condensation. On obtient ainsi une matte ayant la composition suivante :

Cuivre	21,37 %
Fer	50,27
Soufre	28,39

La scorie ne renferme que 0,15 % de cuivre. Le produit sublimé dans la chambre de condensation est homogène et renferme les éléments ci-dessous :

Arsenic	60 %
Fer	2
Cuivre	1
Soufre	7
Produits divers	16

Il y a donc intérêt, dans le cas de minerais très arsenicaux, à adjoindre aux appareils de fusion des minerais crus pour l'obtention des mattes cuivreuses, un dispositif de récupération de l'arsenic à l'état de sulfure. Cela n'augmente pas la dépense d'énergie électrique et favorise le rendement.

Minerais crus sulfureux ordinaires. — Lorsque les minerais ne contiennent pas ou presque pas d'arsenic ni de métaux précieux, le mieux est de fondre simplement le sulfure de manière à l'enrichir en cuivre et de faciliter ainsi son transport en vue d'un affinage ultérieur.

Les usines de Livet (Isère) ont fait de très nombreux essais dans cette voie sur les différents minerais de cuivre, notamment sur les minerais sulfurés et carbonatés. Des échantillons des résultats obtenus ont figuré dans différentes expositions universelles, les

derniers à l'Exposition de Lyon. Ces essais ont démontré la possibilité pratique du traitement économique, au four électrique, des minerais sulfurés en vue d'obtenir des *mattes de cuivre*, et des minerais oxydés et carbonatés pour l'obtention de *lingots de cuivre* d'une teneur très élevée. Toutes les données industrielles de ces différents problèmes ont pu être déterminées dans des appareils industriels à Livet.

Considérons le cas d'une pyrite correspondant à la composition suivante :

Silice	23,70 %
Alumine	4,00
Chaux	7,30
Soufre	4,12
Fer	28,50
Cuivre	**5,10**
Magnésie, phosphore	0,38
Acide carbonique	4,31
Manganèse	7,64

Dans l'essai effectué par MM. Keller-Leleux et Vattier, on a fait fondre ce minerai dans un four électrique de grandes dimensions avec avant-creuset destiné à effectuer la séparation de la matte de cuivre et de la scorie. Le minerai fondu dans le four s'écoule dans cet avant-creuset par deux orifices : la matte par l'orifice inférieur et la scorie par l'orifice supérieur. D'après les expériences effectuées on peut fondre aisément 25.000 kilogrammes de minerai par vingt-quatre heures, à l'aide d'un courant de 4.750 ampères sous 120 volts; 100 tonnes nécessitent donc 3.000 chevaux environ. Dans ces conditions, on obtient une matte ayant la composition ci-dessous :

Cuivre	**47,90 %**
Soufre	22,96
Fer	24,30
Manganèse	1,40
Silice, alumine	1,30

Les scories ne renferment que 0,1 % environ de cuivre, 8,2 % de manganèse, 27 % de silice, 5,2 % d'alumine, 9,9 % de chaux

et 32,5 % de fer. Le pourcentage élevé de fer et de silice permet d'employer ces scories pour la fabrication du ferro-silicium (p. 408). On peut de même utiliser le manganèse.

Au point de vue de la dépense, les procédés électrothermiques réalisent dans ces conditions une économie sensible sur les procédés des fours actuels. Dans les régions où le combustible est rare et l'énergie hydraulique abondante, ils peuvent certainement engendrer des bénéfices importants pour l'obtention de mattes cuivreuses. C'est le cas, en particulier, du Chili, du Canada, du Mexique, de certains districts des États-Unis et de plusieurs régions de l'Afrique centrale, qui possèdent à la fois des gisements de cuivre et des chutes d'eau.

Minerais plombifères. — Les méthodes employées pour le traitement des mattes de cuivre fortement plombifères diffèrent suivant les usines. A Oker (Harz supérieur), on forme des mattes de plus en plus riches en cuivre jusqu'à arriver aux grenailles de cuivre de 90 à 92 % de ce métal, qui sont traitées pour sulfate de cuivre. A Altenau (Harz supérieur), on utilise le minerai d'Otavi (Sud-Est africain) qui renferme 41 % de cuivre et 27 % de plomb. La méthode de traitement, quoique plus rationnelle, est analogue à la précédente : la concentration en cuivre se fait au four à manche en passant par des mattes de plus en plus riches en cuivre. Les frais de traitement pour retirer d'une tonne de minerai d'Otavi le *cuivre en grenailles*, le *cuivre pour anodes* et le *plomb d'œuvre* sont de 120 francs environ.

Le procédé Hofman, utilisé aux usines de la *Kansas-City Smelting and Refining C°*, part d'un minerai renfermant 15 % de plomb et 40 % de cuivre. La suite des opérations comprend le broyage de la matte, le grillage pour transformer tout le fer en sesquioxyde, un nouveau broyage, le lessivage avec de l'acide sulfurique étendu et chaud, le traitement de la solution pour sulfate de cuivre, enfin la fusion au four à plomb des résidus de lessivage composés de plomb, fer et métaux précieux.

Dans le procédé d'Oboken, la matte est grillée au convertisseur avec du sable jusqu'à agglomération. Par soufflage, la majeure partie du soufre et de l'arsenic est éliminée. La masse agglomérée

est ensuite fondue au four à flamme ; le cuivre noir se sépare, tandis que le fer et le plomb sont scorifiés.

Le procédé électrothermique de Hesse repose en partie sur ce dernier processus. Hesse part du minerai d'Otavi qui correspond, en moyenne, à la composition suivante :

Cuivre	40,81 %
Soufre	17,99
Argent	0,04
Plomb	23,65
Fer	10,45
Manganèse	0,20
Zinc	1,88
Arsenic	0,20
Antimoine	0,10
Silice	2,57
Chaux	1,17
Alumine	0,84

Le mélange initial à traiter au four électrique comprend, en poids :

Minerai cru d'Otavi	5.000
Minerai grillé de Mansfeld	4.760
Oxyde de plomb	2.180
Oxyde de fer	1.150
Sable	1.880

L'excès de minerai grillé est destiné à oxyder le plomb qui pourrait se précipiter et la silice à scorifier les oxydes de plomb et de fer sous forme de silicates.

Le four employé est à revêtement acide. L'électrode supérieure est en charbon et la sole en cuivre avec refroidissement continu par l'eau. Après passage du courant et fusion des mélanges, on obtient une matière qui, refroidie, se divise en trois zones nettement séparées, comprenant un culot métallique, une matte et la scorie. Le culot métallique a une teinte blanc d'argent et présente la composition moyenne suivante :

	Cuivre	80,66 %
(1)	Plomb	17,36
	Soufre	1,13

La matte a donné :

Cuivre	74,40 %
Plomb	5,98
Fer	0,17
Soufre	18,55

Les proportions du culot métallique, de la matte et des scories sont les suivantes dans le mélange obtenu :

Culot métallique	30 %
Matte de cuivre	19
Scorie	51
TOTAL	100 %

En vue d'obtenir un régule métallique plus riche en cuivre et de diminuer le pourcentage de la matte en ce métal, on a augmenté la quantité de minerai grillé. On a ainsi obtenu un culot de métal répondant à la composition suivante :

(2)	Cuivre	93,37 %
	Plomb	5,27
	Soufre	0,52
	Résidu	0,24

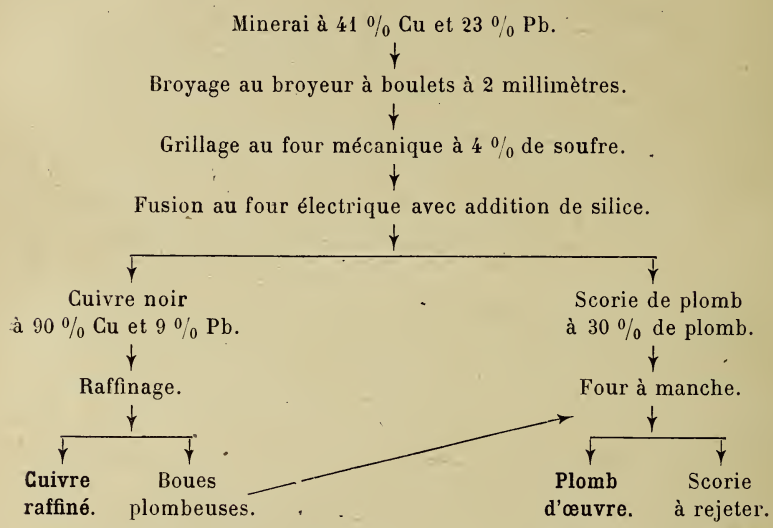
La scorie a donné à l'analyse :

Silice	38,01 %
Oxyde de plomb, PbO	31,36
Oxyde de fer, FeO	21,51
Oxyde de cuivre, CuO	4,12
Alumine	3,57
Magnésie	1,24

Cette scorie, fortement acide, correspond à un bisilicate renfermant 29,1 % de plomb, 16,7 % de fer et 3,3 % de cuivre.

La grande quantité d'oxydes qu'il faut ajouter tient, d'une part, à ce qu'une certaine proportion est volatilisée, pendant l'opération, et d'autre part à ce que les réactions sur lesquelles on se base ne sont pas quantitatives; il y a des états d'équilibre qui s'établissent. De plus, le charbon de l'électrode agit aussi comme réducteur sur les oxydes et les soustrait à la réaction.

On peut représenter schématiquement comme ci-dessous le traitement électrothermique des minerais de cuivre fortement plombifères, d'après les résultats qui précèdent :



Si l'on fond de la matte de cuivre plombeuse grillée ou un mélange de matte crue avec une quantité correspondante de silice, on obtient donc, pour une certaine concentration d'oxygène, du *cuivre métallique* tandis que le *fer* et le *plomb* sont scorifiés. Le four électrique convient bien à l'application de cette méthode, qui peut ainsi être réalisée d'une façon simple et bon marché. Les frais de traitement, par tonne de minerai donnant 400 kilogrammes de cuivre et 230 kilogrammes de plomb, sont de 42 fr. 75. On peut obtenir un cuivre plombeux dont le raffinage ne présente aucune difficulté ; la scorie ne renferme pas plus de 3,3 % de cuivre, que l'on peut du reste récupérer aux fours à plomb dans une matte.

Alliages de cuivre. — On prépare au four électrique, directement ou indirectement, un grand nombre d'alliages de cuivre, principalement ceux qui proviennent de minerais réductibles seulement à température élevée et ceux préparés à l'aide de métaux difficilement fusibles. Nous citerons particulièrement le *bronze*

d'aluminium ou *alliage de cuivre et d'aluminium* (p. 277), le *cupro-manganèse* (p. 336), le *cupro-vanadium* (p. 341), le *cupro-silicium* ou *silico-cuivre* (p. 338), le *cupro-tungstène* (p. 341), etc. Il en est de même de certains bronzes et laitons complexes renfermant des proportions plus ou moins importantes de cuivre.

Fusion électrothermique du cuivre et de ses alliages. — La fusion du cuivre et de ses alliages au four électrique réalise une certaine économie sur les procédés de fusion généralement utilisés : fours à coke, à pétrole, etc. En partant d'un four chaud et en opérant avec des charges de 2 tonnes, on peut arriver à ne pas dépasser, par tonne de cuivre fondu, 300 kilowatts-heure ; l'opération dure deux heures et demie environ.

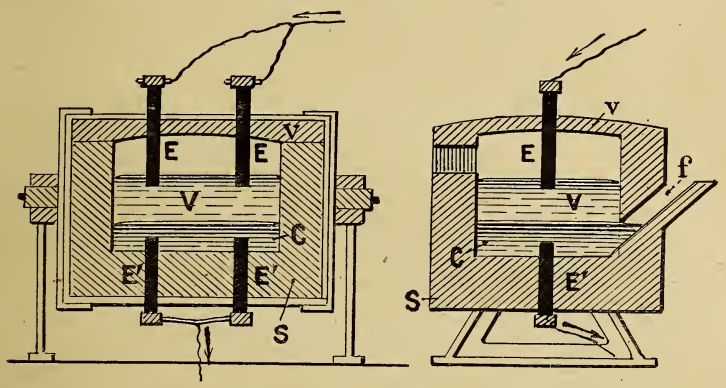


Fig. 136 et 137. — Four électrique pour la fusion des cuivres, des bronzes et des laitons (coupes longitudinale et transversale).

Comme four, on peut se servir aussi bien de fours à arc que de fours fonctionnant à la fois par arc et résistance. Les fours spécialement destinés à cette application doivent éviter toute volatilisation et oxydation, condition essentielle d'un bon rendement. La chaleur est transmise à la charge de cuivre à la fois par la flamme de l'arc et par la réflexion de la voûte. Ils doivent être entièrement clos, réaliser un milieu neutre et fonctionner d'une façon calme.

Pour éviter l'oxydation, on peut employer le dispositif représenté par la figure 136 et 137. Il comprend quatre électrodes en car-

bone E, E′, dont deux traversent la voûte *v* et deux la sole S. Pour la mise en marche, on charge dans le four, autour des électrodes inférieures, du verre en morceaux ou un mélange de silice et de borax; puis on met les quatre électrodes, deux par deux, presque en contact. L'arc jaillit et le verre fond. Comme le verre fondu est conducteur, on écarte peu à peu les électrodes et on chauffe alors le four par résistance. Quand toute la masse de verre est fondue et que la température est jugée suffisante, on charge le cuivre à fondre ; le verre V surnage le bain de métal C qu'il protège ainsi contre l'oxydation [1]. Les pertes sont par suite réduites au minimum et le verre peut servir pour de nombreuses charges.

Le four peut être fixe ou oscillant ; on adopte le premier pour les creusets de grande capacité. Quant au garnissage de l'appareil, il doit pouvoir résister à l'action corrosive du verre et du métal et être en outre réfractaire; les briques de chromite donnent de bons résultats; en outre de leur pouvoir réfractaire, elles résistent bien aux variations de température dues, par exemple, aux mises en marche suivies d'arrêts plus ou moins longs. Le courant employé peut être continu ou alternatif; de même on peut utiliser plusieurs fours en série.

Pour la bonne conduite de l'appareil, le métal à fondre est introduit par intervalles, de manière à constituer une réserve de métal liquide sur la sole; l'opération peut ainsi être effectuée d'une façon continue en évacuant le métal fondu hors du four par le basculement de ce dernier, puis en introduisant de temps en temps de nouvelles charges. Celle-ci se fait par l'ouverture *f* qui sert en même temps de trou de coulée.

La fusion électrothermique s'applique particulièrement bien au cuivre provenant des cathodes de cuves à électrolyse. Pour pouvoir être livré sous forme marchande, ce cuivre doit en effet être refondu. Cette opération s'effectue généralement au four à réverbère ce qui, assez fréquemment, a pour conséquence de diminuer la qualité du métal : pendant la fusion, le cuivre absorbe de l'oxy-

[1] Dans les fours chauffés à l'aide des combustibles, il n'en est pas de même : les pertes de métal, toujours assez sensibles, sont dues à l'action oxydante de l'acide carbonique traversant les parois des creusets, perméables aux gaz à haute température. Ce phénomène ne peut se produire au four électrique.

gène, du soufre et d'autres impuretés provenant des gaz qui passent au-dessus de lui, et l'élimination de ces impuretés nécessite certains traitements. On évite ces inconvénients par la fusion au four électrique.

Comme protecteur, on peut substituer au verre indiqué précédemment des scories constituées de façon à fondre à la plus basse température possible. Pratiquement on opère de la façon suivante :

Les cathodes de cuivre sont chargées dans le four, ce travail pouvant s'effectuer mécaniquement. On y ajoute un mélange de chaux et de silice destiné à former la scorie protectrice, puis on abaisse les électrodes et on fait passer le courant ; le four peut être du type arc et résistance à deux électrodes verticales mobiles. Dans ces conditions, la scorie étant pratiquement pure, l'air n'entre pas dans l'appareil et la charge peut être coulée dès qu'elle est fondue ; l'opération du perchage (purification du cuivre par fusion oxydante au réverbère) n'est pas nécessaire. Pendant la coulée, les électrodes sont remontées graduellement tout en laissant passer le courant, de façon à ne pas laisser trop baisser la température du four. L'épaisseur de la scorie est suffisante avec 6 ou 7 centimètres.

La consommation d'énergie ne dépasse pas, en moyenne, 300 kilowatts-heure par tonne de cuivre fondu. En comptant le kilowatt-heure à $2^{cent},5$, on estime que les frais de fusion, dans un four de 25 tonnes de capacité, sont de 23 fr. 50 à 24 francs par tonne de métal fondu.

En ce qui concerne le laiton, on a constaté que la fusion électrothermique de 100 kilogrammes de cet alliage consomme environ 22 kilowatts, la tension étant de 110 volts ; la fusion de 450 kilogrammes à demandé 68 kilowatts. Un four de cette dernière capacité permet de couler une tonne de laiton toutes les heures.

Voici, d'autre part, d'après Wecks et Webster, les résultats obtenus avec un laiton renfermant 66 % de cuivre et 34 % de zinc à l'état de riblons : 2 tonnes de cet alliage consomment environ, pour être fondues, 300 kilowatts-heure ; en comparant ce chiffre à la dépense engendrée par les autres systèmes de chauffage usités, on a les résultats suivants :

Four à creuset chauffé au coke.....	450 kg. à 20 f. la tonne.	9 fr.
Four à creuset oscillant chauffé au pétrole.	340 l. à 0 fr. 045 le litre.	15
Four à sole chauffé au pétrole.....	275 l. à 0 fr. 045 le litre.	12
Four électrique.....	150 kw-h. à 0 fr. 05...	7,50

Ces chiffres se rapportent à la dépense nécessitée par la fusion d'une tonne de laiton, frais de chauffage seulement. L'avantage est nettement en faveur de la méthode électrothermique, qui a en outre pour elle une durée d'opération moindre et la réalisation d'une atmosphère neutre.

Cobalt. — Ce métal possède un certain nombre d'applications industrielles (aciers, alliages, etc.), qui nécessiteront sans doute d'ici peu sa préparation en assez fortes quantités. L'aluminothermie permet de l'obtenir aisément en réduisant l'oxyde Co^3O^4 (1) par l'aluminium; elle donne du cobalt exempt de carbone et ne comptant que 0,5 % d'aluminium; mais on obtient des résultats aussi satisfaisants et plus économiques par l'emploi du four électrique. On part également de l'oxyde Co^3O^4 qu'on additionne de la quantité voulue de charbon réducteur; le tout est introduit dans un four à résistance; le métal obtenu est suffisamment pur pour tous ses usages. Nous donnons ci-dessous l'analyse de trois échantillons obtenus dans ces conditions par la réduction électrothermique de l'oxyde de cobalt commercial à l'aide du carbone :

	N° 1	N° 2	N° 3
Cobalt.....	97,05 %	98,50 %	98,62 %
Nickel.....	1,50	0,65	0,50
Fer.....	1,00	0,58	0,15
Soufre.....	0,22	0,22	0,22
Carbone.....	0,20	0,47	0,13
Calcium.....	0,25	0,60	0,27
Silice.....	0,12	0,13	0,11

En employant comme carbone réducteur de l'anthracite pulvé-

(1) Les principaux minerais de cobalt sont : la *smaltine* ou *cobalt arsenical*, $CoAs^2$ ou $(Co,Fe)As^2$ qui contient environ 30 % de cobalt (Saxe); l'*asbolane*, minerai oxydé double de manganèse et de cobalt, qui en renferme de 2 à 20 % (Nouvelle-Calédonie); la *cobaltine*, CoAsS, arséniosulfure qui, à côté du fer et du nickel, renferme environ 35 % de cobalt (Silésie, Suède, Norvège, Angleterre).

risé, la réduction de l'oxyde de cobalt n'est pas suffisamment rapide pour être d'un intérêt pratique dans l'industrie, à moins d'atteindre 1.200° C. au minimum [1]. A cette température, on obtient un rendement à peu près complet de métal, la fusion étant de plus très rapide.

L'emploi de briquettes donne du cobalt plus pur, à 0,20 % seulement de carbone, et qui n'a pas besoin d'être refondu avant d'être livré au commerce. Ces briquettes, formées de l'oxyde, du charbon et d'une substance agglutinante, permettent d'effectuer la réduction à une température plus basse (800°) que celle correspondant à l'emploi du mélange en poudre.

On peut aussi obtenir du cobalt très pur, exempt de carbone, en réduisant l'oxyde par l'hydrogène dans un four électrique à tube. Cette réaction concerne surtout les travaux de laboratoire, car elle ne fournit que de petites quantités de métal. La réduction s'effectue au-dessus de 500° C. Entre 700 et 1.100° C, elle est beaucoup plus rapide et complète.

L'oxyde de carbone peut remplacer l'hydrogène dans les usines où l'on peut se procurer aisément ce gaz; son emploi constitue même un moyen économique et pratique de préparer de grandes quantités de cobalt pur. La réduction commence un peu au-dessus de 600° C.; elle est complète entre 750 et 900° C. Le procédé employé généralement consiste à placer dans le tube d'un four à résistance l'oxyde de cobalt desséché ; on le porte à la température désirée et, lorsque celle-ci demeure constante, on fait passer un courant d'oxyde de carbone.

Alliages de cobalt. — Les principales études relatives au cobalt dans ces dernières années concernent surtout son emploi dans la préparation des *aciers spéciaux*. Il en résulte que, dans les aciers, il augmente la résistance à la rupture et la limite d'élasticité, mais diminue les allongements. Son influence est comparable à celle du nickel, mais son prix très élevé (35 à 40 francs le kilogramme) rend difficile son application courante.

[1] H.-T. Kalmus. Préparation du cobalt métallique par la réduction de l'oxyde au four électrique. — Une brochure in-8°, Ottawa, Ministère des mines, n° 260 (1916).

Cependant on fabrique depuis peu à Scheffield un *acier au cobalt et au chrome* qui possède des qualités remarquables. Cet acier sans tungstène se comporterait comme les aciers rapides. Sa température de fusion est inférieure à celle de l'acier au tungstène (acier rapide) ; de plus sa fluidité est telle qu'il serait possible de le couler sous forme de fraises, de jauges, de forets et de produits similaires. On peut le faire revenir à la manière ordinaire et le rendre ainsi assez doux pour que l'on puisse facilement l'usiner; on peut également le forger sans difficulté. On augmente sa dureté en le chauffant à 1.100° C. ; le refroidissement se fait à l'air simplement, sans avoir recours à un soufflage énergique. Ces précieuses qualités donnent au nouvel acier un champ très vaste d'applications, surtout dans la fabrication si délicate des fraises où l'on peut difficilement se servir de l'acier rapide d'une manière courante. Les forets hélicoïdaux faits avec cet acier sont, paraît-il, beaucoup moins fragiles que ceux en acier rapide et supportent sans danger des manipulations assez rudes. A l'état fondu, mais après traitement thermique, il possède exactement les mêmes qualités de coupe que le même acier forgé ou laminé que l'on aurait trempé. La pointe d'un gros tour fait avec cet acier a pu travailler, sans être rectifiée, pendant sept mois ; le tour, actionné directement par courroie, absorbait 35 chevaux. Les pointes de ce même tour en acier rapide (18 % de tungstène) duraient environ trois mois, mais exigeaient un ou deux meulages; des pointes en acier au carbone ne duraient jamais plus de trois semaines, et encore fallait-il les meuler deux ou trois fois par semaine.

Les *alliages de cobalt et de chrome* sont surtout employés pour la fabrication d'objets demandant un brillant vif et durable et qui, ainsi, doivent posséder une grande dureté, une résistance aussi élevée que possible à la corrosion et à l'oxydation. On les emploie pour faire des étalons de mesures et de poids concurremment au platine. On les utilise aussi pour remplacer l'acier doux recuit dans la fabrication des outils tranchants tels que couteaux, instruments de chirurgie (silvéroïde). Ils possèdent l'intéressante propriété de prendre avec la plus grande facilité la forme qu'on veut leur donner quand on les travaille au rouge.

L'alliage à 10 % de chrome et 90 % de cobalt a une dureté satis-

faisante sans être fragile, mais il ne résiste pas à la corrosion comme l'alliage à 25 ou 30 % de chrome. Cependant l'alliage contenant 30 % ou plus de ce dernier métal convient très bien pour les outils tranchants, mais il est nécessaire qu'il soit exempt de soufre et de carbone. On fabrique ces différents alliages au four électrique en raison de la température très élevée qu'ils nécessitent.

On prépare également des alliages de cobalt remplaçant l'acier dur, avec deux ou plusieurs métaux tels que le chrome, le tungstène, le molybdène et l'uranium. De préférence on emploie le chrome dans une proportion de 5 à 60 %, le pourcentage total des autres éléments variant entre 60 et 5 % environ. Pour la coutellerie et les outils à bois, on utilise l'alliage suivant :

Cobalt	70 %
Chrome	25
Tungstène	5

On fabrique également l'alliage ci-dessous :

Cobalt	35 à 60 %
Tungstène	50 à 25
Chrome	15

Il est plus dur que le précédent et sert pour les outils de tours. L'alliage correspondant au mélange suivant :

Cobalt	31,8 %
Cuivre	68,2

se signale par sa ténacité, sa malléabilité et ses propriétés magnétiques. Celui ayant pour composition :

Cobalt	20 %
Étain	80

se laisse légèrement forger.

Nickel. — Le principal minerai de nickel employé pour la préparation de ce métal est la *garniérite* que l'on trouve en grandes quantités à la Nouvelle-Calédonie. C'est un silicate hydraté de

nickel et de magnésie, accompagné de plusieurs autres silicates de chromite et de divers minéraux. La quantité de fer qu'il contient dépasse presque toujours la teneur en nickel, de sorte que, par réduction et fusion, on obtient un mélange de divers éléments très riche en fer.

Ce minerai peut être traité dans un haut-fourneau comme s'il s'agissait de faire de la fonte de fer, mais cette manière d'opérer n'est bonne que s'il s'agit de produire simplement une fonte nickelifère. Elle ne l'est plus si l'on veut extraire le nickel de la fonte nickelifère.

La garniérite peut être réduite au four électrique aussi bien que dans le haut-fourneau, mais la fonte nickelifère obtenue non seulement est très carburée, mais renferme une forte proportion de silicium provenant de la réduction des silicates. Il faudrait donc affiner cette fonte nickelifère sur la sole d'un four à réverbère ou dans un convertisseur Bessemer pour arriver au nickel.

Le four électrique permet de faire des fontes titrant de 35 à 60 % de nickel, suivant la qualité des minerais traités, comme celles qu'on arrive, du reste, à faire avec les fours ordinaires. Mais il est difficile de dire si l'emploi de fours électriques est plus avantageux, et il reste à trouver un procédé économique d'affinage de la fonte nickelifère.

Des essais de traitement de minerai de la Nouvelle-Calédonie ont été faits dans plusieurs usines électrochimiques des Alpes, et actuellement une petite usine de 1.500 chevaux installée à Tao, en Nouvelle-Calédonie, commence à produire un peu de fonte nickelifère.

La question de savoir s'il n'y a pas intérêt à pousser plus loin la métallurgie du nickel sur place au lieu de fondre simplement des mattes a été sérieusement envisagée.

Plusieurs électrométallurgistes se sont attaqués au problème et ont cherché à préparer le métal en utilisant les chutes d'eau, nombreuses dans le pays. Ils se sont malheureusement butés à la difficulté de ne pouvoir obtenir un produit sans une teneur élevée en silicium (5 à 10 %). Le traitement de la garniérite n'a jusqu'ici permis de préparer au four électrique que du *ferro-nickel* (v. p. 439) renfermant généralement 40 % de nickel ; on a atteint exception-

nellement 70 %, mais le *nickel pur* ne peut être préparé dans ces conditions.

Le traitement électrothermique de l'*oxyde de nickel* ou des *minerais oxydés* a été essayé et paraît donner, en principe, de bons résultats. Il consiste en une réduction effectuée en présence d'une proportion convenable de silice et de charbon, de manière à obtenir un siliciure de nickel qu'on affine dans un four électrique en présence d'une proportion calculée d'oxyde de nickel ; l'élimination du soufre s'effectue par l'introduction dans le four d'une faible quantité de silico-manganèse. On aurait successivement les deux réactions ci-dessous :

$$2NiO + SiO^2 + 4C = SiNi^2 + 4CO;$$
$$SiNi^2 + 3NiO = 4Ni + SiO^3Ni.$$

Si, comme c'est le cas le plus général, on traite des minerais de nickel oxydés par grillage préalable de la garniérite, il faut tenir compte de l'oxyde de fer contenu dans ce minerai.

L'opération de réduction s'effectuera donc d'après l'équation :

$$\underbrace{(1{,}2NiO + 0{,}6Fe^2O^3 + 3{,}5MgO + 0{,}2Al^2O^3 + 8{,}4SiO^2)}_{\text{Minerai silicaté à 7 \% de nickel.}} + 5{,}4C =$$
$$= \underbrace{0{,}6\,(SiNi^2 + SiFe^2)}_{\text{Fonte riche en silicium.}} + \underbrace{(3{,}5MgO + 0{,}2Al^2O^3 + 7{,}2SiO^2) + 5{,}4CO}_{\text{Scorie de réduction.}}.$$

L'affinage se fera en présence d'oxyde de nickel seulement, l'opération de réduction ayant donné naissance à un siliciure double de nickel et de fer. Ce dernier, en présence d'oxyde, produira la réaction suivante :

$$(SiNi^2, SiFe^2) + 6NiO = 8Ni + 2SiO^3Fe.$$

Le silicate de fer, qui forme la scorie d'affinage, peut ensuite retourner au four électrique de réduction pour régénérer le siliciure de nickel ou le siliciure double de nickel et de fer.

Il y aurait un grand intérêt à pouvoir préparer économiquement le nickel, étant donné les emplois de ce métal pour la fabrication des aciers (p. 441) et de nombreux alliages : nickelo-manganèse, nickelo-chrome, nickelo-silicium, nickelo-ferro-silicium, nickelo-tungstène, nickelo-molybdène, nickelo-vanadium, ferro-nickel, pla-

tinite, métal invar de M. Guillaume, etc. Il semble que les procédés électrothermiques, sans être encore complètement au point, ne sont pas éloignés de la période des essais industriels.

Mercure. — Ce métal ne se rencontre que dans un nombre restreint de minéraux. Le cinabre ou sulfure de mercure est le seul minerai de mercure proprement dit que l'on trouve en quantité suffisante dans la nature (Espagne, Bavière, Californie) et qui soit l'objet d'un traitement spécial, en vue de l'extraction du mercure.

On peut suivre deux voies différentes. L'une est basée sur le fait qu'à haute température, l'oxygène de l'air se combine avec le soufre du sulfure en mettant le métal en liberté d'après la formule :

$$HgS + 2O = Hg + SO^2.$$

L'autre repose sur l'action de la chaux sur le cinabre dont le soufre se combine avec le calcium pour former du sulfure de calcium, tandis que le mercure devient libre d'après la formule :

$$4HgS + 4CaO = 3CaS + SO^4Ca + 4Hg.$$

La chaux peut être remplacée par le fer, mais le procédé est plus onéreux. On a dans ce cas :

$$HgS + Fe = Hg + FeS.$$

L'oxydation du soufre par l'oxygène de l'air ou la combinaison du soufre avec le calcium ou le fer se produisent à des températures supérieures au point d'ébullition du mercure (360°), de sorte que ce dernier est séparé sous forme de vapeurs et doit par conséquent être condensé.

Le chauffage du cinabre au contact de l'air peut se faire dans des fours à cuve ou à réverbère.

Dans ce cas, les vapeurs de mercure sont, par conséquent, diluées par de l'acide sulfureux, de l'azote, de l'air en excès, et par les produits de la combustion du combustible, acide carbonique, oxyde de carbone et vapeur d'eau. Les condensateurs doivent présenter une grande surface et être construits en une matière inattaquable à l'acide sulfurique, dont il se produit d'assez grandes quantités. Le

mercure condensé sur les parois du condensateur ne se rassemble pas facilement et entièrement. Il se forme en effet sur les parois une forte couche de stupp (suie de mercure, noir de mercure, etc.). Cette stupp est un mélange de mercure finement divisé, de combinaisons de mercure, de noir de fumée, de produits de la distillation sèche des combustibles des matières bitumineuses des minerais, ainsi que d'autres éléments minéraux. Ce mélange, qui se produit en assez grande quantité, renferme jusqu'à 80 % de mercure. La plus grande partie du métal peut en être extraite par divers systèmes de compression. Les résidus de stupp sont mélangés aux minerais ou bien sont additionnés de chaux et chauffés dans des cornues.

Pour le chauffage du cinabre avec de la chaux ou du fer, on utilise également des cornues. Cette manière d'opérer a ses avantages et ses inconvénients. Les vapeurs de mercure produites sont très concentrées et faciles à condenser.

En outre, les fours et les appareils de condensation sont beaucoup moins coûteux à installer que pour l'extraction du mercure par chauffage du cinabre au contact de l'air. Les inconvénients sont les suivants : les minerais doivent être pulvérisés, et on ne peut opérer que sur de petites quantités de minerai à la fois. Les cornues ne durent qu'assez peu de temps, l'opération occasionne une grande dépense de combustible et beaucoup de main-d'œuvre et, finalement, lors de la vidange des cornues, les ouvriers sont très exposés aux vapeurs mercurielles.

A la suite d'essais industriels pour l'extraction du zinc au four électrique, Becker eut l'idée, dès 1903, d'appliquer le four électrique à l'extraction du mercure. En effet, si l'on chauffe du cinabre avec de la chaux dans un four électrique, on distille la totalité du mercure et la vidange du four est, pour ainsi dire, sans danger. En outre, le four électrique supprime l'emploi des cornues et peut facilement être alimenté de façon continue. Le chargement peut être fait automatiquement. Il va sans dire que les ouvertures par lesquelles les électrodes pénètrent dans le four ne doivent pas communiquer avec l'atmosphère ; elles peuvent être munies de cylindres ou tubes dans lesquels il est facile, au moyen d'un mécanisme approprié, de faire avancer les électrodes fixées aux extré-

mités des barres métalliques qui traversent les presses-garnitures qui terminent les cylindres.

Le four est placé sous une hotte dans laquelle on fait un appel d'air. La conduite par laquelle les vapeurs mercurielles s'échappent du four est fortement inclinée. Cette conduite de section rectangulaire est formée de deux conduites en fer placées l'une dans l'autre et entre lesquelles circule un courant d'eau froide. Le mercure qui se condense dans la conduite s'écoule dans une cuve pleine d'eau dans laquelle plonge l'extrémité de la conduite. Les vapeurs non condensées se rendent dans une chambre de condensation par une conduite secondaire branchée sur la première.

Pour une partie de mercure contenue dans le minerai, il faut additionner ce dernier de deux parties de chaux. Lorsque le minerai est pyriteux, on augmente la quantité de chaux. Si la proportion de chaux n'est pas assez élevée, il distille en effet du sulfure de mercure, et lorsqu'on chauffe du minerai seul, sans chaux, la totalité du sulfure de mercure distille.

La dépense d'énergie électrique dépend de la teneur du minerai en mercure et de la nature de sa gangue. Le procédé est applicable même aux minerais pauvres qui peuvent être introduits directement dans le four après pulvérisation et addition de chaux ou, ce qui vaudrait mieux, après avoir été soumis préalablement à une concentration.

Or. — Pour fondre les précipités extraits des filtres-presses dans lesquels on a fait passer les liqueurs décantées des cuves de précipitation provenant des ateliers de cyanuration, l' « Alaska Treadwell Gold Mining C° », de Treadwell (Alaska), utilise un four électrique semblable à celui représenté par la figure 138.

L'enveloppe extérieure du four est un tonneau métallique de $0^m,70$ de diamètre, débarrassé de son fond supérieur, dans lequel on a placé une garniture en briques réfractaires B, percée de deux trous inclinés, C et D, pour la coulée des scories et du culot métallique. La sole E est constituée par un mélange de graphite en poudre, provenant d'anciens creusets et mélangé de 10 % de ciment, pilonné humide au fond de l'enveloppe en tôle. La liaison de cette sole E, qui forme l'une des électrodes du four, avec le

câble électrique F amenant le courant, a été obtenue en épanouissant en éventail les fils de l'extrémité de ce câble et en les enrobant directement dans la masse de la sole E. L'autre électrode G est constituée par un cylindre en carbone, fixé dans un support métallique, qui permet de le faire coulisser verticalement le long d'un guide, au moyen d'une vis H ; elle pénètre dans le four par l'ouverture *e*.

Le précipité à fondre est chargé dans ce four par le même trou, après avoir été mélangé avec 20 % de matériaux réfractaires broyés, contenant 60 % de chaux, avec 20 % de litharge, 2 % de coke et 3 % de riblons de fer. Une charge représente environ 75 kilogrammes de ce mélange.

Au début de l'opération de fusion, le four fonctionne comme un four à arc, mais dès que la charge commence à fondre, il se comporte comme un four à résistance. Lorsque la charge est complétement liquéfiée, on la laisse reposer pendant environ 15 minutes pour permettre la séparation du métal et des scories, puis on coule successivement les scories et le culot métallique, qu'il suffit ensuite de traiter par coupellation pour récupérer l'or qu'il renferme.

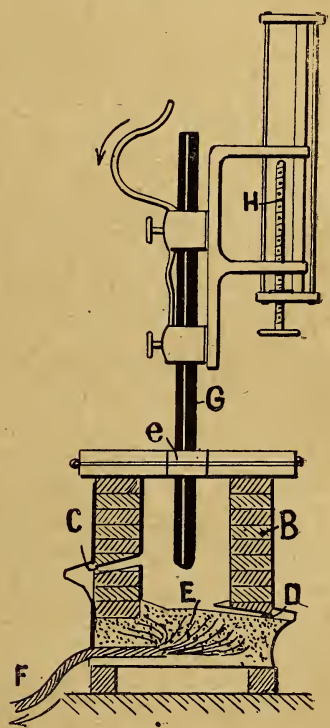


Fig. 138. — Four électrique pour la fusion des précipités de cyanuration dans la métallurgie de l'or.

La durée totale d'une opération de fusion est de 2 heures et demie en moyenne, et la consommation d'énergie électrique du four voisine de 1.000 kilowatts-heure par tonne de mélange chargé sur la sole. L'énergie est généralement utilisée sous la forme de courant alternatif simple à 110 volts et à 60 périodes.

L'avantage principal du four électrique sur les fours ordinaires

utilisés pour la même opération est de réduire les pertes d'or par évaporation, grâce à l'absence de courant d'air ascendant. Il permet, en outre, d'obtenir des températures très élevées, et, par suite, une scorie très fluide. La Société citée plus haut traite ainsi de 3 à 4 tonnes de précipités par mois, ce qui correspond en moyenne à 250.000 francs d'or.

Titane. — Les minerais de titane sont très abondants. La plupart se trouvent en Suède, en Norvège et au Canada. Le principal minerai est le *rutile*, TiO^2. Dans ces dernières années, on s'est aussi préoccupé de l'exploitation des sables de Java qui constituent de véritables mines de fer titanifère ; ils renferment 10, 20 et parfois 40 % de titane.

On obtient de la fonte de titane au four électrique (Pl. IX) en réduisant le rutile par le carbone ou l'aluminium. Cette fonte contient une proportion variable de carbone suivant l'intensité du courant ; elle possède une cassure très brillante. On peut la purifier en la traitant à nouveau au four électrique en présence d'acide titanique. En prenant les précautions nécessaires pour éviter l'action carburante de l'arc, Moissan a pu obtenir un métal ne contenant que 2 % de carbone et ni azote ni silicium.

Rossi a proposé de préparer le titane en projetant de l'acide titanique sur un bain d'aluminium fondu au four électrique ; à part l'emploi de ce dernier appareil, cette méthode avait déjà été indiquée par Moissan.

Le titane à l'aspect de l'acier poli. Sa cassure est brillante et blanchâtre ; il est assez friable, fragile à froid et forgeable au rouge sombre (Pl. X). Il se laisse difficilement étirer en fils fins. Sa densité varie entre 4,5 et 4,87. Sa dureté est assez grande, car il peut rayer facilement l'acier et le quartz. Son point de fusion est compris entre 1.800 et 1.850°. Le chlore l'attaque à 325° avec incandescence, le brome à 360° et l'iode à une température encore plus élevée. Il brûle à 610° dans l'oxygène et se transforme en azoture à une température voisine de 800°, lorsqu'on le fait traverser à l'état pulvérulent par un courant de chlore.

Le titane pur s'emploie surtout pour la fabrication des filaments de lampes à incandescence ; sa résistance électrique est en effet très

élevée. A l'état d'alliages on l'utilise principalement sous forme de *ferro-titane* comme absorbeur de phosphore et d'azote (v. p. 431). C'est par cette propriété qu'il rend de grands services dans la métallurgie de l'acier. Les alliages de titane et de manganèse sont employés en fonderie. Ceux de titane et de tungstène servent à fabriquer des filaments de lampe à incandescence (filaments Heany et Allen). On a également préparé des alliages de titane et d'aluminium. Le carbure de titane (p. 392) est utilisé pour la fabrication des électrodes de certaines lampes à arc.

La *titane-thermite* est un mélange d'aluminium et d'oxyde de titane bien pulvérisés ; on l'emploie, concurremment au ferro-titane, pour absorber l'azote dans les aciers et diminuer les soufflures ; l'azoture de titane se forme en effet aisément dès que le titane se trouve au contact de l'azote ou même simplement de l'air à une température suffisamment élevée.

Manganèse. — Ce métal a comme principaux minerais la *pyrolusite*, MnO^2, et la *rhodonite*, SiO^3Mn. Le plus employé, grâce au grand nombre de ses gisements et de ses variétés, est la pyrolosite qu'il est facile de transformer par la chaleur en oxyde salin, Mn^2O^3.

On a toujours éprouvé de réelles difficultés à obtenir du manganèse pur, vu son affinité pour le carbone et la facilité avec laquelle le carbure de manganèse CMn^3 entre en solution dans ce métal. On le prépare généralement par voie aluminothermique ; il est assez pur et renferme comme principales matières étrangères de la silice (1,3 %), du fer (1,2 %) et de l'aluminium (1,4 %).

Le four électrique permet d'obtenir du manganèse par réduction de l'oxyde à l'aide du charbon. En présence d'un excès d'oxyde, on peut ainsi préparer un métal ne renfermant pas plus de 3 à 5 % de carbone. On a les deux équations suivantes :

$$Mn^3O^4 + 5C = CMn^3 + 4CO$$

et

$$4CMn^3 + Mn^3O^4 = 15Mn + 4CO.$$

Pour décarburer CMn^3, on peut utiliser le carbonate de manganèse :

$$2CMn^3 + CO^3Mn = 7Mn + 3CO.$$

On peut aussi partir du minerai carbonaté ou *dialogite*, CO^3Mn, qu'on transforme d'abord en Mn^3O^4, puis en siliciure à l'aide d'un mélange de silice (sable blanc) et de charbon contenant le moins possible de cendres (anthracite anglais ou coke de pétrole) :

$$2Mn^3O^4 + 3SiO^2 + 14C = 3SiMn^2 + 14CO.$$

Le siliciure, en présence d'une nouvelle quantité d'oxyde Mn^3O^4 et de chaux, donne du manganèse et une scorie formée de silicate de chaux :

$$2SiMn^2 + Mn^3O^4 + 2CaO = 7Mn + 2SiO^3Ca.$$

On évite ainsi, en grande partie, la présence du carbone.

Nous donnons ci-dessous la composition d'échantillons de manganèse électrothermique provenant des usines électrothermiques Blackwell, Son et C°, de Liverpool :

	N° 1.	N° 2.
Manganèse	95 à 98 %	99 %
Fer	2 à 4	1
Carbone	Moins de 5	0

On a utilisé, au laboratoire, l'électrolyse de fluorures additionnés d'oxyde de manganèse, comme pour la préparation de l'aluminium. Ce procédé donne un métal assez pur, mais il est trop coûteux pour être susceptible d'une extension industrielle.

Le manganèse, seul ou à l'état d'alliages (ferro-manganèse, silico-manganèse, cupro-manganèse, etc.) a des applications industrielles importantes. A l'examen micrographique, le métal pur présente une série de polygones analogues à ceux de la ferrite, avec des inclusions sombres et claires; les premières sont vraisemblablement du sulfure de manganèse, les autres sans doute des combinaisons Si-Al-Mn (Pl. XI, 1). Le manganèse contenant un peu de carbone, soit de 0 à 3,6 %, montre, à l'état trempé, des grains polygonaux (Pl. XI, 2) renfermant, pour le métal carburé, un constituant de transition.

Chrome. — Le principal et presque unique minerai de chrome est la *chromite* FeO, Cr^2O^3. Ses gisements les plus abondants se

trouvent en Rhodésia, Nouvelle-Calédonie (minerais de Tiebaghi à 57 % de Cr^2O^3), Turquie, Russie et Grèce. On en exploite aussi des quantités plus ou moins importantes dans l'Amérique du Nord, les Indes et la Bosnie.

Les méthodes aluminothermiques donnent du chrome pur, mais on peut utiliser aussi le four électrique, par exemple en réduisant le sesquioxyde de chrome par le charbon. On obtient ainsi une fonte de chrome contenant environ 10 % de carbone. Cette fonte peut être affinée en la concassant ou la chauffant à nouveau au four électrique en présence d'une brasque d'oxyde de chrome. Le métal préparé dans ces conditions présente la composition suivante :

Chrome	98,95 %
Carbone	0,21
Manganèse	0,10

Il est caractérisé par son éclat brillant, sa dureté et, malgré cela, sa facilité à se laisser polir. Sa densité est de 6,9 environ. Il fond vers 2.000°.

La réduction de sesquioxyde en présence de silice donne du siliciure de chrome d'après la formule :

$$Cr^2O^3 + SiO^2 + 5C = SiCr^2 + 5CO.$$

Ce siliciure peut être réduit à son tour, d'après l'équation suivante :

$$3SiCr^2 + 2Cr^2O^3 + 3CaO = 10Cr + 3SiO^3Ca.$$

On peut remplacer dans la première formule le sesquioxyde de chrome par le chromate de calcium qui donne un siliciure, puis un métal très pur. Ce procédé est malheureusement assez coûteux.

Le chrome est surtout utilisé en métallurgie pour la fabrication de certains alliages durs et résistants. Les *ferro-chromes* (p. 398) sont spécialement employés pour la fabrication des aciers spéciaux au chrome, des aciers à coupe rapide, des aciers au nickel-chrome, au chrome-silicium, etc. A l'état d'alliages binaires, il entre dans la composition du *cupro-chrome* ou *bronze chromé* (p. 338), du *nickelo-chrome* (p. 343), des alliages *chrome-aluminium* (p. 347),

chrome-tungstène (p. 351), *chrome-molybdène* (p. 351), du *silico-chrome* (p. 360), des *siliciures doubles de fer et de chrome* (p. 368), de plusieurs ferro-alliages complexes tels que le *ferro-chrome-aluminium*, le *ferro-silico-chrome* (p. 368). L'alliage ternaire *chrome-cuivre-nickel* est utilisé depuis peu pour la construction des appareils industriels et de laboratoire destinés à contenir des liquides acides; il possède en effet une grande inertie chimique vis-à-vis des acides minéraux ou organiques.

Le chrome métallique plus ou moins carburé est employé comme résistance de chauffe dans certains fours électriques à tube pour laboratoires. Pour cette application, on le réduit en grains plus ou moins fins et mélangé ou non à des corps conducteurs ou semi-conducteurs, tels que le graphite, le carborundum, etc.

Molybdène. — Le principal minerai de molybdène est la *molybdénite*, MoS^2 (Australie, Scandinavie), qu'on traite, soit directement, soit transformée en acide molybdique ou en bioxyde de molybdène.

On peut obtenir directement du molybdène de la molybdénite en chauffant simplement cette dernière au four électrique. Pratiquement, le minerai est généralement assez pur pour pouvoir être employé sans traitement préalable. Le soufre s'élimine peu à peu et on obtient un métal ne renfermant que très peu de fer. Ce procédé est décrit plus loin (V. Ferro-molybdène, p. 427).

En chauffant au four électrique un mélange de molybdénite et de bioxyde de molybdène, on obtient un métal renfermant environ 98,5 % de molybdène et seulement 0,7 % de soufre. On a l'équation suivante :

$$MoS^2 + 2MoO^2 = 3Mo + 2SO^2.$$

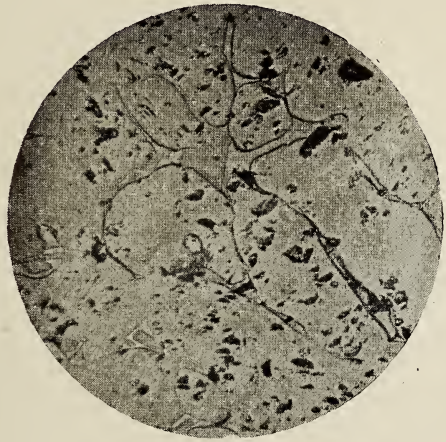
On traite parfois aussi la molybdénite au four électrique par le charbon en présence de la chaux :

$$MoS^2 + 2C + 2CaO = Mo + SCa + 2CO.$$

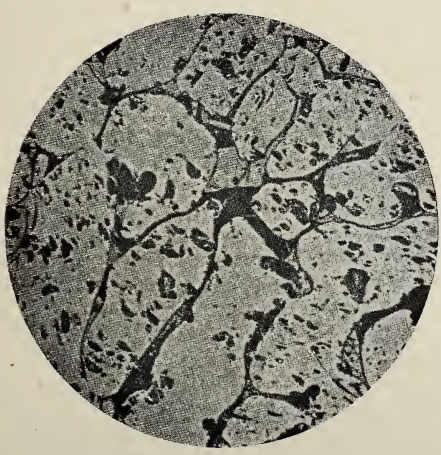
Le métal obtenu contient de 3 à 4 % de fer et environ 0,8 % de soufre.

On arrive à de meilleurs résultats en chauffant un mélange de

FONTE DE TITANE



1. Fonte de titane polie.
(Gross. : 200 diam.)



2. Fonte de titane attaquée par l'acide fluorhydrique.
(Gross. : 200 diam.)

TITANE

1. Titane poli.
(Gross. : 200 diam.).

2. Titane attaqué par l'acide fluorhydrique.
(Gross. : 200 diam.).

molybdénite, de chaux et de fluorure de calcium (fluorine) dans un four à arc ou à résistance. Si l'on emploie un courant trop puissant, soit 600 à 800 ampères sous 110 volts, il ne se forme pas de molybdène métallique, mais un sulfure du type Mo^2S^3. Avec un courant de 70 à 100 ampères sous 35 volts environ, on obtient un métal dont la pureté dépend de la quantité de chaux employée. Lorsqu'on élimine le fer par un traitement à l'acide chlorhydrique, cette méthode permet de produire un métal très pur et répondant à la composition suivante :

Molybdène	98,95 %
Fer	0,67

Il est relativement doux et peut être travaillé à froid et forgé à chaud ; il possède une structure cristalline. Avec 94,31 % de molybdène et 4,58 % de fer, on a un métal fragile doué d'une grande dureté et qui peut être usé seulement par une meule de carborundum. L'aspect plus ou moins fondu et l'homogénéité du métal ainsi préparé dépendent en grande partie de sa teneur en fer.

La réduction du bioxyde de molybdène par le charbon donne un métal assez pur. Ce procédé est utilisé, soit pour la préparation du métal en lingots, soit pour la fabrication des filaments de lampes électriques. On doit avoir soin de brasquer le mélange par du bioxyde de molybdène, qui évite la carburation du métal ou réduit le carbure s'il prend naissance au cours de la réaction. On a alors successivement les deux équations :

$$2MoO^2 + 5C = CMo^2 + 4CO$$

et

$$2CMo^2 + MoO^2 = 5Mo + 2CO.$$

Le métal obtenu dans ces conditions présente l'une des compositions suivantes :

	N° 1	N° 2	N° 3
Molybdène	99,98 %	99,37 %	99,78 %
Carbone	0,00	0,01	0,00
Scories	0,13	0,28	0,17

C'est donc un métal très pur et qui, de plus, peut être préparé

assez rapidement. Pour la fabrication des fils électriques, les filaments de charbon sont soumis à l'action thermique d'un courant électrique en présence d'hydrogène dans une atmosphère de pentachlorure de molybdène Cl^5Mo, qui les transforme en carbure de molybdène. On les introduit ensuite dans du bioxyde MoO^2 en poudre très fine qui, comme dans la réaction précédente, isole le molybdène à l'état de métal pur.

Le bioxyde de molybdène peut être remplacé par du molybdate de calcium. On part de fonte à 3 % environ de carbone qu'on chauffe en présence d'alumine et de molybdate et qui donne la réaction ci-dessous :

$$9CMo^2 + 3MoO^4Ca + Al^2O^3 = 12Mo + Al^2O^6Ca^3 + 9CO.$$

La fonte de molybdène peut, soit être introduite dans le bain à fondre, soit former les électrodes. L'amorçage du four est facilité en plaçant dans l'appareil une barre mince de métal qui laisse d'abord passer le courant, fond ensuite et permet une fusion partielle du bain, nécessaire pour la marche régulière du four.

Par électrolyse du chlorure double de molybdène et de sodium, on obtient un métal bien exempt de carbone. Cette opération s'effectue avec un four électrique semblable à ceux servant à l'extraction de l'aluminium (p. 259). Ce procédé donne du molybdène très pur, mais il est assez coûteux, vu qu'il entraîne la préparation du chlorure double qui est assez compliqué à partir de la fonte ou du carbure de ce métal.

Utilisation industrielle. — Le molybdène pur est blanc brillant. Il fond entre 1.800 et 2.000°. Sa densité est voisine de 9. Il est malléable à froid et forgeable à chaud comme le fer et il se laisse limer et polir avec facilité. Sa dureté est inférieure à celle du verre qu'il ne peut rayer. La propriété qu'il possède de donner par oxydation au contact de l'air ou de l'oxygène, à température moyennement élevée, un oxyde volatil, l'acide molybdique, peut le rendre précieux pour certaines opérations métallurgiques. En effet, il présente sur le manganèse et l'aluminium, fréquemment utilisés pour faire passer dans la scorie l'oxygène occlus dans le fer (première période au Bessemer), deux avantages importants : il sup-

prime immédiatement du bain liquide l'oxygène grâce à la volatilité de l'acide molybdique formé et, de plus, s'il est en léger excès dans le métal, augmente les qualités de l'acier produit au point de vue de ses emplois. On lui substitue cependant presque toujours le ferro-molybdène (v. p. 427), qui est plus fusible et moins difficile à obtenir régulièrement.

Tungstène. — Le tungstène est un métal dont les emplois ont subi une progression des plus rapides depuis une quinzaine d'années. Vers 1910, la production de concentrés à 60 % d'acide tungstique à partir du minerai était de 200 tonnes environ ; elle est passée, au cours de ces dernières années, à 6.000 tonnes, ce qui représente environ 10.000 tonnes de minerai. Le principal minerai est le *wolfram*, tungstate double de fer et de manganèse répondant à la formule TuO^4 (Mn, Fe). On le rencontre surtout en Australie, en Nouvelle-Zélande, au Colorado, dans l'Arizona et le Montana, au Portugal, au Tonkin et aux Indes.

Préparation. — Tungstène compact. — Le procédé habituel de traitement est le suivant : 1° production de concentrés à 60 ou 70 % d'oxyde ; 2° transformation en acide tungstique par l'action du carbonate de soude sur l'oxyde en fusion, lessivage de la matière fondue et précipitation par un acide qui est généralement l'acide chlorhydrique ; 3° concassage des gâteaux d'acide tungstique, séchage et réduction par le carbone. Le métal ainsi obtenu peut titrer jusqu'à 99,5 % de tungstène et seulement 0,5 % de carbone.

Pratiquement, l'emploi du four électrique pour cette réduction est très avantageux et, si l'on prend soin de mettre un excès d'oxyde, on obtient un métal très pur. On peut cependant préparer d'abord du tungstène légèrement carburé par réduction du wolfram en présence de coke. La fonte obtenue [1] est ensuite traitée, dans une seconde opération, par de l'acide tungstique. On obtient

[1] On prend : minerai, 100 parties ; coke, 14 parties. La fonte obtenue renferme 92,5 % de tungstène, 2,37 % de fer et 5,21 % de carbone avec un minerai à 71,7 % de TuO^3 ; 7,6 % de FeO ; 16,3 % de MnO ; 1,7 % de SiO^2 ; 2,3 % de CaO.

ainsi un métal très brillant correspondant aux compositions suivantes :

	N° 1	N° 2
Tungstène	99,76 %	99,82 %
Carbone	0	0
Scories	0,18	0,09

L'absence de carbone est mise en évidence par le spectroscope qui dénote un métal totalement exempt d'impuretés. Il est bien évident que, pour arriver à ce résultat, le charbon et l'acide utilisés doivent être eux-mêmes très purs.

La réduction, par le siliciure de tungstène, de l'acide tungstique ou du tungstate de calcium, en présence de la chaux, donne également du tungstène très pur. On a la réaction :

$$Si^3Tu^2 + 2TuO^4Ca + CaO = 4Tu + 3SiO^3Ca.$$

On a proposé également plusieurs méthodes d'électrolyse ignée, telles que celles du paratungstate de lithium fondu, du chlorure double de tungstène et de sodium, du bioxyde de tungstène en solution dans du fluorure de calcium fondu. Ces méthodes n'ont pas été étendues à l'industrie et sortent à peine de la période des essais.

Filaments de tungstène. — Pour la fabrication des filaments de lampes électriques au tungstène, on emploie des procédés assez variés. Nous ne décrirons que ceux dans lesquels intervient l'énergie électrique comme agent thermique, laissant de côté les procédés chimiques purs qui ne rentrent pas dans le cadre de ce volume. A ce titre, nous devons tout d'abord signaler la méthode par *dissociation électrothermique* d'alliages ou mélanges intimes de tungstène et d'autres métaux (nickel, cadmium, cuivre) plus aisément volatilisables que le tungstène.

Dans ce but, de la poudre de tungstène est mélangée et agglomérée par pression avec l'un des métaux précédents à l'aide d'un agglutinant de manière à former des bâtonnets. Ceux-ci, d'un diamètre de plusieurs millimètres et d'une longueur de 2 à 3 centimètres, sont chauffés dans un four électrique, lentement d'abord,

puis avec une intensité de courant suffisante, de manière à atteindre 1.400° environ. Le mélange métallique a alors l'aspect brillant et peut être laminé et étiré en fils très minces. On l'introduit ensuite sous une cloche à vide où il est soumis à l'action d'un courant très puissant qui le porte à 2.700° environ : le métal mélangé au tungstène est ainsi volatilisé et ce dernier seul subsiste.

Pour pouvoir chauffer les barreaux à une telle température, il faut naturellement disposer d'appareils spéciaux. La figure 139 représente le type de four électrique le plus généralement employé. L'enveloppe du four *s*, munie de tubulures *l* et *m* pour l'entrée et la sortie de l'hydrogène, est en fonte et est revêtue intérieurement de graphite. La paroi A du four est amovible et se trouve fixée en temps normal par des vis avec écrous à oreilles. La paroi opposée a deux regards *b* et *c* pour permettre de surveiller l'opération. Les électrodes en cuivre *d* et *e* sont à circulation d'eau.

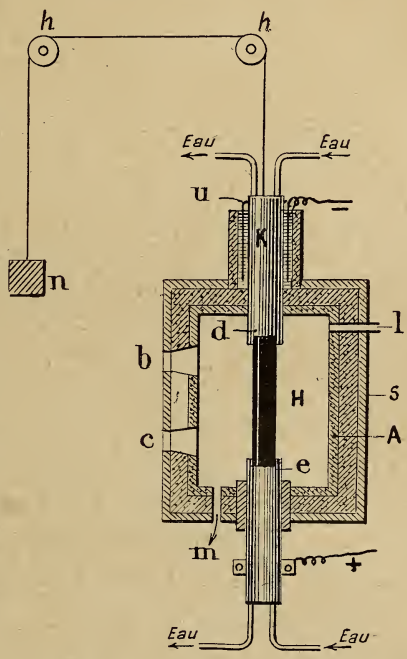


Fig. 139. — Four pour la préparation des filaments de tungstène.

L'inférieure *e* est fixe, tandis que l'autre, suspendue à un câble passant sur les galets *h*, est équilibrée par le contrepoids *n* et peut coulisser dans le couvercle isolé du four. Elle porte une cloche *u* qui plonge dans un cylindre K rempli de mercure. Le barreau à traiter H est fixé aux électrodes par des griffes à ressort. On le monte d'abord entre les électrodes, puis on ferme le four et on le remplit d'hydrogène ; on fait ensuite passer le courant. Il faut avoir soin d'éliminer complètement l'oxygène avant l'opération. Le retrait du barreau pendant la calcination atteint 14 % environ. Pour chauffer

des barreaux de 16 à 20 millimètres carrés de section, il faut environ 53 ampères par millimètre carré pour 2.650° et 57 ampères pour 2.750°.

Ce dispositif présente l'inconvénient de ne pas échauffer les deux extrémités des barreaux de tungstène, vu qu'elles sont prises dans des ressorts ou dans des griffes. On évite ce défaut par le dispositif de four représenté par la figure 140. Il comprend une cloche cylindrique A à double enveloppe pour permettre la circulation d'un liquide réfrigérant. Cette cloche repose sur une plaque circulaire B avec laquelle elle fait joint étanche quand le four est en marche. Pendant l'opération, on envoie à l'intérieur de l'appareil, dans le but de réaliser une atmosphère neutre, un courant d'hydrogène, ce gaz arrivant en *a* et s'échappant en *b*. Le contact supérieur *m* relié à l'un des pôles de la source d'énergie électrique est en tungstène et se trouve fixé solidement entre deux pièces de cuivre fondu *v* refroidies par une circulation d'eau *a'b'*. Le contact inférieur *n* est fixé de la même façon dans une seconde pièce de cuivre *v'* qui flotte sur un bain de mercure H*g*. Le fonctionnement de l'appareil est le suivant :

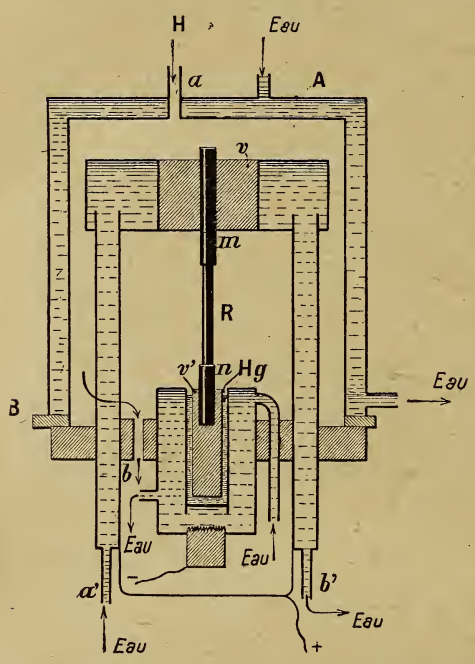


Fig. 140. — Four pour la préparation des filaments de tungstène.

On abaisse le contact *m* et on place la baguette de tungstène (aggloméré avec un autre métal) entre *m* et le second contact *n* relié à l'autre pôle de la source d'énergie. La baguette est mainte-

nue par la pression exercée de bas en haut par le contact inférieur *n* poussé dans cette direction par le bain de mercure. La cloche A est alors abaissée, de manière à occuper la position indiquée par la figure et l'hydrogène ou tout autre gaz inerte envoyé à l'intérieur du four. Le courant est ensuite lancé graduellement de manière à obtenir dans la baguette R la température nécessaire à l'élimination du métal volatilisable et à la contraction de la baguette. On diminue ensuite le courant, on laisse refroidir le four et on retire la baguette, qui possède alors toute la solidité et la ténacité nécessaires à son étirage en fils de très faible diamètre.

Dans d'autres méthodes, on part d'un filament de carbone ordinaire qu'on soumet à l'action thermique d'un fort courant électrique dans une atmosphère d'hexachlorure de tungstène Cl^6Tu en présence d'hydrogène. Il se produit alors la réaction suivante :

$$2Cl^6Tu + C + 12H = CTu^2 + 12ClH.$$

Quand le filament, formé en majeure partie de carbure de tungstène CTu^2, a acquis une épaisseur suffisante, on le porte de nouveau à une température élevée à l'aide d'un courant électrique, dans une atmosphère de gaz réducteur. Avec la vapeur d'eau, on a la réaction ci-dessous :

$$CTu^2 + 2H^2O = 4H + CO^2 + 2Tu.$$

On peut aussi enfermer les filaments en carbure de tungstène dans un four électrique, après les avoir mis en contact intime avec un sous-oxyde de tungstène tel que TuO^2 finement pulvérisé. On chauffe pendant plusieurs heures à 1.600° environ. Le carbone est alors oxydé et le métal mis en liberté :

$$TuO^2 + CTu^2 = 3Tu + CO^2.$$

Fusion électrothermique du tungstène. — Pour la fusion du tungstène, on peut utiliser une méthode analogue à celle mise à profit pour le tantale (p. 190) et qui consiste dans l'emploi d'un tube à vide. Les électrodes étant recouvertes d'un oxyde alcalino-terreux, on les porte à l'incandescence au moyen d'un courant électrique pour les rendre conductrices. Un voltage relativement faible,

soit 110 volts environ, suffit dans ce cas et permet de réaliser de fortes intensités. Cette méthode, purement électrothermique, quoique non réalisée dans un four proprement dit, est très simple. Dans l'appareil de Wartemberg, la cathode est formée d'une feuille mince de platine enduite de chaux portée à 1.300° au moyen d'un courant secondaire; l'anode est constituée par un bâtonnet de tungstène fait de poudre de ce métal agglomérée ou par une plaque très fine préparée dans les mêmes conditions. Par le passage du courant (800 watts environ concentrés sur 70 millimètres carrés, soit la puissance de 2.000 bougies-arc environ), le tungstène fond rapidement et peut être recueilli au sein même de l'appareil, dans un petit creuset où il s'agglomère en donnant un culot fondu de métal pur. Ce procédé est extrêmement simple et pratique. Son seul défaut est de ne donner par opération qu'une faible quantité de métal.

Utilisation industrielle. — Les applications du tungstène tiennent à l'ensemble de ses propriétés assez spéciales qu'on rencontre très rarement réunies dans un même élément et qui concernent notamment sa grande ténacité et sa ductilité comparables à celles de l'acier, son point de fusion très élevé (2.800 à 2.850°), de 1.000° supérieur à celui du platine (1.775°), sa grande densité (18,7 à l'état fondu), sa dureté, enfin sa température de volatilisation plus élevée encore que celle du carbone déjà voisine de 3.500°.

Métallurgie. — En métallurgie, le tungstène est utilisé non seulement à l'état de *ferro-tungstène* (p. 434), mais aussi sous forme d'alliages variés : *nickelo-tungstène* (p. 344), *cupro-tungstène* (p. 341), *chromo-tungstène* (p. 351), *silico-tungstène* (p. 367) et autres composés métallurgiques plus complexes employés industriellement. Il convient de signaler aussi les applications de ce métal ayant trait à l'artillerie et aux armes portatives. On sait en effet que la force de pénétration d'un projectile dépend, entre autres variables, de sa charge transversale, c'est-à-dire du rapport qui existe entre son poids et son diamètre. La substitution du tungstène au cuivre, dans les balles de fusil, pourrait conduire, à égalité de calibres, à une augmentation de près de moitié de la force de pénétration, vu la densité. La même considération s'applique aux balles de shrap-

nells, tant au point de vue du remplissage de l'obus qu'à celui de l'effet isolé de chaque projectile.

Dans l'artillerie, l'emploi du tungstène conduirait certainement à d'importantes améliorations du tir de plein fouet, c'est-à-dire dans les pièces de petit et moyen calibres utilisées sur terre et jusqu'aux pièces de gros calibre de la marine; on peut ainsi, soit conserver aux mêmes pièces un tir plus rasant mais alors plus efficace, soit, pour un même effet produit, diminuer le poids des armes en les rendant ainsi plus maniables et plus transportables.

Industrie électrique. — Le principal avantage du tungstène comme *filament* des lampes à incandescence est l'augmentation du rendement; les lampes donnent environ 8 lumens par watt alors que celles à filament de carbone en donnent moins de 3 et sont de moins longue durée. En somme, le coût total de l'éclairage est réduit et le filament plus résistant. On est encore loin, cependant, du rendement théorique et de nouveaux progrès s'imposent dans cette voie.

Par sa dureté, sa conductibilité calorifique et sa faible tension de vapeur, le tungstène semble mieux approprié que le platine à la fabrication des *contacts électriques*. On en fait également des couples thermo-électriques avec le molybdène (pyromètres tungstène-molybdène) pour la mesure des températures très élevées auxquelles les couples platine-platine rhodié ne résistent pas.

Les fils de tungstène étirés à 5 millièmes de millimètre de diamètre présentent une résistance suffisante pour pouvoir être utilisés à la suspension des équipages mobiles de galvanomètres ou comme fils de réticule. Le paramagnétisme de ce métal le recommande également pour la fabrication des ressorts de montres et les appareils de mesures électriques. Il convient enfin pour les poids étalonnés. Son prix élevé (75 à 100 fr. le kilogramme, suivant pureté) est le seul obstacle à la généralisation de ses emplois.

Le tungstène a été également proposé et utilisé pour la *fabrication des fours électriques*, tant à cause de sa faible chaleur spécifique que de sa possibilité de supporter les hautes températures. Le charbon peut donner une température plus élevée entre électrodes, mais il présente le double inconvénient de se transformer en graphite et de carburer les métaux traités.

Pour la fabrication des *tubes* ou *creusets* en tungstène ou en fonte de tungstène peu carburée, on peut utiliser le procédé signalé plus haut (p. 172) pour l'obtention de ce métal à l'aide d'un mélange de poudre de tungstène et de métaux volatilisables. Dans ce but on comprime le mélange dans des moules de manière à lui donner la forme qu'il doit avoir lors de son emploi; puis on le chauffe dans le vide afin d'expulser les gaz occlus et on le trempe partiellement dans le ou les métaux choisis, à l'état fondu. Ces derniers pénètrent peu à peu, comme par capillarité ou imbibition, dans la masse de tungstène, qu'il suffit de chauffer ensuite à une température suffisante pour la rendre homogène, dure et résistante. Bien entendu, le tungstène subsiste seul, remplissant les conditions voulues de corps à la fois conducteur et réfractaire.

Dans le four Wartemberg, on emploie un tube de tungstène placé dans un récipient en bronze dans lequel on fait le vide ; cette disposition a pour but de diminuer les pertes de chaleur par conductibilité et l'oxydation du tube à haute température du contact de l'air extérieur [1]. On peut voir à l'intérieur de l'appareil à l'aide d'un regard. Le tube est rendu imperméable (cas de tungstène légèrement poreux) au moyen d'un enduit fait d'une solution d'oxyde de thorium. La consommation, pour un tube de 7 millimètres de diamètre, 5 centimètres de longueur et 2 millimètres d'épaisseur de paroi, est de 2 kilowatts, ce qui est relativement peu, étant donné la température élevée à laquelle on arrive. Il faut noter du reste que la chaleur spécifique du tungstène est faible, d'après les chiffres trouvés par Defacz et Guichard d'une part, Weiss et Schimmelmayer d'autre part. La loi de Dulong et Petit permet de la calculer; le poids atomique du tungstène étant 184, on a pour cette chaleur spécifique :

$$\textit{Chaleur spécifique du tungstène} = \frac{6,4}{184} = 0,035.$$

La chaleur spécifique du fer est 0,1138, c'est-à-dire que 56 grammes de fer absorbent autant de chaleur que 184 grammes

[1] Dès la température du rouge, le tungstène est en effet attaqué par l'oxygène et se transforme en acide tungstique, TuO^3. Il brûle également à l'air au rouge vif et foisonne en donnant pareillement de l'acide tungstique.

de tungstène pour s'élever au même nombre de degrés. Il est vrai que 184 grammes de tungstène occupent un volume de 10,2 centimètres cubes et que 56 grammes de fer en occupent un de 7 centimètres cubes, ce qui fait qu'un tube donné construit en tungstène absorbe les deux tiers de la chaleur qu'absorberait le même tube construit en fer.

Ces chiffres prennent de l'importance quand il s'agit de fours électriques, où l'on dépasse couramment 1.800°. A ces températures il n'y a plus que le charbon qui puisse être comparé au tungstène ; encore a-t-il l'inconvénient d'être rapidement transformé en graphite. Au-dessus de 800° sa chaleur spécifique est de 0,454, soit 13 fois plus grande que celle du tungstène. La différence s'accentue vraisemblablement à mesure que la température monte ; on peut admettre qu'à 1.800° le graphite est assez loin de son point de fusion pour suivre la loi de Dulong et Petit, et que le même nombre de calories est nécessaire pour faire monter du même nombre de degrés 12 grammes de carbone et 184 de tungstène.

Si les chaleurs spécifiques sont dans le rapport inverse de 12 à 184, c'est-à-dire comme 1 : 0,065, l'avantage n'existe pas encore pour le tungstène ; mais si l'on tient compte des poids spécifiques (2,25 pour le graphite, 18,7 pour le tungstène) qui sont dans le rapport 1 : 9, on peut admettre finalement que, pour chauffer un tube de dimensions données, la consommation d'énergie sera, si ce tube est en tungstène, les 65/100es de ce qu'elle serait si ce tube était en charbon.

Emplois comme abrasif. — Rappelons, comme autre application dont est susceptible le tungstène, sa grande dureté qui dépasse celle de certains silicates. Ce métal paraît donc apte, sous des formes déterminées, aux travaux de rectification, les grains de tungstène offrent certainement moins de difficultés pour l'enchâssage que le diamant et le corindon. Ajoutons que certains composés de tungstène, entre autres le *siliciure* (p. 367) et le *borure* (p. 394) sont encore plus durs, car ils rayent facilement le corindon et le rubis.

Vanadium. — Le vanadium se prépare surtout par voie aluminothermique. Au four électrique on obtient des fontes plus ou

moins carburées par la réduction de l'acide vanadique V^2O^5. La facile fusibilité de cet acide oblige à effectuer l'opération à l'aide d'un courant intense et en peu de temps. Les fontes ainsi préparées renferment de 4 à 25 $^0/_0$ de carbone.

A l'état pur, du reste, ce métal n'a encore que peu d'applications. On l'a utilisé cependant, à différentes reprises, pour la fabrication des filaments de lampes électriques ; la dissociation des oxydes inférieurs de vanadium à haute température (voie électrothermique) et dans le vide donne un métal pur ou peu carburé.

Le principal débouché commercial du vanadium est la fabrication du *ferro-vanadium* (p. 423) qu'on obtient directement au four électrique ; l'alliage à 33 $^0/_0$ de vanadium et 66 $^0/_0$ du fer fond vers 138°, alors que le vanadium pur ne fond qu'à 2.000°. A l'état d'alliages, il est également utilisé sous forme de *nickelo-vanadium* (p. 346), d'*alumino-vanadium* (p. 287), de *cupro-vanadium* (p. 341). M. Guillet a effectué sur ces derniers une série d'études qui montrent l'intérêt industriel de ces alliages, de même que celui des laitons et maillechorts au vanadium.

Cérium. — La matière première de préparation du cérium est le mélange de sels qu'on obtient, après extraction du thorium, des sables à monazite.

Ce minerai contient, à côté du cérium, une série de métaux du même groupe (lanthane, didyme, néodyme, praséodyme, samarium) qu'il est difficile d'éliminer complètement.

L'obtention du cérium à l'état de métal compact et fondu n'est pas réalisable par l'électrolyse directe d'un sel de cérium, car dans ce cas le métal n'est déposé qu'à l'état très finement divisé.

La réduction de l'oxyde ne donne pas le métal pur, mais un carbure de cérium; et même, s'il y a une quantité insuffisante de carbone en présence ou un grand excès d'oxyde, il ne se forme pas de métal, mais toujours du carbure, lequel se combine ensuite avec l'oxyde. C'est d'ailleurs ce qui a été établi par Moissan : le carbure brun qui se produit lorsqu'on chauffe de l'oxyde de cérium et du charbon avec un excès d'oxyde, donne un oxycarbure CeC^2, $2CeO^2$.

La combinaison du carbone avec le cérium peut être empêchée, quand on ajoute un autre oxyde métallique, par exemple de l'*oxyde de cuivre*. On obtient ainsi des *alliages* à plus de 10 $^0/_0$ de cérium et exempts de carbone. Si l'on opère en présence d'une plus grande quantité d'oxyde de cérium, on obtient les alliages précédents avec une scorie formée de carbure de cérium.

Pour obtenir le cérium ou ses alliages à l'état compact, il faut soumettre à l'électrolyse ses sels mis en contact intime avec des sels anhydres et fondus de métaux légers. On utilise dans ce but des métaux électro-positifs par rapport au cérium. Il se dépose d'abord à la cathode le métal léger qui réagit ensuite chimiquement sur les sels en fusion du bain, de telle manière qu'il est déposé du cérium métallique à l'état de régule.

Comme métaux plus électro-positifs, on peut utiliser le baryum et le calcium dont les sels anhydres conviennent dans le cas présent. Pendant l'électrolyse, il faut cependant ajouter, au fur et à mesure du dépôt de cérium métallique ou des alliages de ce métal, une proportion correspondante de sels déshydratés de ces métaux, de manière à maintenir à peu près constante la composition du bain, surtout quant à sa teneur en cérium et en métal léger. En effet, si en électrolysant un mélange de chlorure de calcium et de chlorure de cérium, on ajoutait au bain constamment le mélange primitif, ce bain deviendrait, par suite de l'extraction du cérium, de plus en plus pauvre en sels de cérium et de plus en plus riche en sels de calcium, de sorte que le rendement en cérium diminuerait de plus en plus. Ce procédé permet au contraire une marche continue.

On peut également obtenir par ce moyen des alliages et des combinaisons de plusieurs éléments, par exemple des alliages de cérium et de magnésium additionnés d'une proportion quelconque de silicium, bore, titane, cadmium, cuivre, chrome, vanadium, fer, etc. Pour éviter les difficultés de la déshydratation des sels de cérium et des autres métaux respectifs, on additionne ces sels, avant de les déshydrater, d'une certaine quantité de chlorure d'ammonium. On obtient ainsi, avant d'avoir volatilisé la totalité du sel ammoniac, la déshydratation complète des sels métalliques respectifs et des sels ajoutés, sans qu'il se produise une dissocia-

tion et une formation d'oxydes [1]. En ajoutant par exemple du chlorure d'ammonium à un mélange d'un sel de cérium, tel que le chlorure de cérium, avec les sels d'éléments auxiliaires, et en chauffant ce mélange, la température peut être élevée jusqu'à 300 ou 400° sans que le chlorure d'ammonium soit volatilisé complètement. En poursuivant la chauffe jusqu'à l'expulsion complète du chlorure d'ammonium, on obtient un mélange anhydre de chlorure de cérium avec les autres sels à l'état demi-fondu dans le genre des scories.

Pour exécuter le procédé, on prépare un mélange des sels de métaux respectifs que l'on veut allier au cérium, etc., avec les sels du métal léger, et on soumet le tout à l'électrolyse dans un four électrique à électrodes. On peut cependant aussi charger le creuset électrique, d'abord des sels du métal léger et introduire les sels anhydres des métaux à allier au cérium. Les régules obtenus, suivant l'un ou l'autre de ces modes de procéder, sont refondus ensuite dans des fours à fusion au rouge blanc et à l'abri de l'air.

Pour cette refonte, on emploie de préférence comme couche, protectrice, des sels alcalino-terreux.

Pratiquement, on peut employer le mélange suivant :

Chlorure de baryum	3	parties
Fluorure de calcium	3	—
Chlorure de calcium	8	—
Chlorure de cérium	10	—

On commence par fondre au four électrique le mélange des trois premiers sels, puis on introduit peu à peu le chlorure de cérium anhydre. Au fur et à mesure que le métal se dépose, on ajoute de nouvelles quantités de ce sel.

Dans ce but, on peut se servir (*fig.* 141) d'un creuset M en cuivre et à double paroi pour permettre une circulation d'eau froide *e*. Une partie des sels recouvre l'intérieur de ce creuset, le protégeant

[1] Il faut prendre toutes précautions à l'effet d'exclure l'air durant la réduction des chlorures, le cérium étant un des éléments les plus actifs chimiquement. Il absorbe, en effet, à la fois l'azote et l'hydrogène, décompose l'acide carbonique et l'oxyde de carbone en enlevant leur oxygène.

ainsi contre la corrosion. Les anodes A sont en graphite et plongent dans la masse saline à électrolyser. La cathode B est en fer. On emploie un courant de 220 ampères sous 10 volts environ, ce qui permet de réaliser en deux heures la décomposition de 4 kilogrammes de sels pouvant former 1 kilogramme de métal. Ce dernier prend naissance sur la cathode B et reste protégé par la couche de sels fondus placée au-dessus. La position des électrodres A est réglée à l'aide de la crémaillère D.

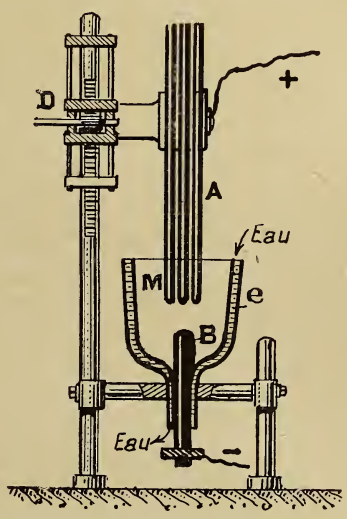


Fig. 141. — Four pour la préparation du cérium par électrolyse thermique.

Dans le procédé Hirsch, le cérium est obtenu en électrolysant le chlorure fondu dans un creuset en fer. Le bain est rendu plus fusible par l'addition d'une certaine quantité de chlorure de baryum et de fluorure de potassium ; il contient en outre un peu de chlorure de sodium. L'électrolyse de 1.500 grammes de chlorure de cérium par un courant de 200 ampères sous 15 volts donne, après trois heures, 380 grammes de cérium contenant 98 % de métal pur avec, comme principales impuretés, 1 % de fer et des traces de carbure et d'oxyde de cérium. Le cérium ainsi obtenu peut être purifié par amalgamation. Sa densité est de 6,92, son point de fusion de 635°. Il possède une charge de rupture égale à $8^{kg},5$. La résistivité d'un métal renfermant 93,6 % de cérium pur et 4,5 % de fer est de 71,6 microhms par centimètre carré ; sa force thermoélectrique est de 0,00025 volts entre 30 et 100° et de 0,000502 volts entre 30 et 200°.

Le cérium se laisse très peu attaquer par l'eau froide ; l'eau bouillante est décomposée avec un faible dégagement d'hydrogène. Les alcools éthylique et amylique, le chloroforme, les solutions concentrées d'acide sulfurique, d'ammoniac et d'eau oxygénée

sont sans action à la température ordinaire. Il brûle avec éclat lorsqu'on le chauffe à l'air à 160°. Si on le chauffe en tube scellé pendant un temps suffisant, il se transforme superficiellement en une poudre noire phosphorique qui est probablement un sous-oxyde.

En dehors de son alliage pyrophorique avec le fer, il donne des alliages du même genre avec le nickel, le cobalt, le manganèse. Allié à l'hydrogène, au magnésium et à l'aluminium, il donne un alliage pyrophorique connu sous le nom de « métal Kunheim » ; sa combinaison avec le zinc est également employée et connue sous le nom de « métal de Bitterfeld ». Les alliages de cérium et de mercure sont spontanément inflammables dans l'air. Le fluorure de cérium, mélangé au fluorure de calcium, est employé dans les charbons des lampes électriques à arc pour obtenir une plus grande intensité lumineuse. Le carbure de cérium a été employé comme filament dans les lampes électriques à incandescence. Le nitrate de cérium est utilisé en combinaison avec le nitrate de thorium, dans la fabrication des manchons à incandescence par le gaz. Dans l'industrie de l'acide sulfurique, les sels de cérium sont employés comme substance de contact. En médecine, les oxalates de terres cériques ont été utilisés pour éviter le mal de mer et agir contre les nausées. L'oxyde de cérium ajouté dans un verre de potasse donne, suivant la proportion, des teintes allant du jaune clair au brun. Enfin, les sels de cérium ont été employés comme mordants dans la teinture des textiles et du cuir.

Le cérium est surtout intéressant par sa propriété de former, à l'état d'alliages, des combinaisons pyrophoriques : briquets et allumeurs au ferro-cérium, etc. (1).

Le cérium pur, obtenu par électrolyse de son fluorure fondu, est

(1) Nous rappellerons qu'on appelle substances *pyrophoriques* celles qui, sous l'influence d'un frottement, produisent une élévation de température suffisante pour donner naissance à une flamme ou à des étincelles très chaudes. Dans le cas du cérium et de ses alliages, ce sont les fines particules de matière détachées par le frottement d'un corps dur (molette d'acier) qui sont l'origine des étincelles.

Elles s'oxydent sans doute brusquement au contact de l'air et forment des étincelles suffisamment chaudes pour allumer un morceau d'amadou ou une mèche imprégnée d'essence. Les alliages de cérium sont peu oxydables à l'état compact et par suite, restent inaltérés à l'air ; malgré leur dureté et leur cohésion, ils se

déjà pyrophorique ; sa grande oxydabilité le prédispose à s'enflammer, sous le choc du frottoir, à 280° seulement. Ses alliages possèdent les mêmes propriétés, tout en étant doués de certains avantages au point de vue de la dureté, de la conservation à l'air, de la facilité de travail, etc.

Alliages de cérium. — Presque tous les métaux se combinent au cérium ; les alliages qu'il forme avec le fer (*ferro-cérium*, v. p. 443), le magnésium, l'aluminium, le nickel, le cobalt, le plomb, le cuivre et le mercure sont les plus intéressants. Les propriétés pyrophoriques sont particulièrement développées avec le *ferro-cérium* et les alliages *cérium-magnésium* et *cérium-aluminium*.

L'alliage *cérium-magnésium*, contenant en outre certains métaux tels que l'uranium et le vanadium, possède cette propriété au plus haut point, notamment le suivant :

Cérium	90 %
Magnésium	7
Uranium, Cadmium, Vanadium	3

Il se laisse attaquer facilement à la lime et possède une cohésion suffisante.

L'alliage binaire cérium-magnésium ne peut être utilisé seul à cette application, car il est trop dur et trop fragile : il se brise en effet comme du verre. Au contraire, l'alliage précédent, en outre de sa cohésion, est très résistant à l'air, de telle sorte que les pièces conservent à l'air un brillant inaltérable ; sa fusion et sa coulée

laissent cependant user très légèrement par les corps durs et abandonnent ainsi, par éraflement, de très fines particules de matière ; il en résulte pour ces dernières une oxydation subite qui entraîne l'inflammation des grains détachés.

La découverte des alliages pyrophoriques a été le résultat des efforts déployés pour utiliser les déchets de la fabrication des manchons à incandescence. Ces derniers doivent leurs propriétés éclairantes à un mélange de 99 % de thorium et 1 % de cérium, extrait du sable de monazite. Le déchet était abandonné jusqu'à ce qu'en 1903, on découvrit que cette matière pouvait être utilisée pour former des alliages pyrophoriques quand elle est alliée au fer dans la proportion de 35 % de fer et 65 % de métaux mélangés de cérium.

n'offrent aucune difficulté. Les étincelles produites par un frottement se manifestent avec ces alliages, non pas sous la forme de faisceaux de rayons distincts et divergents, comme c'est le cas avec d'autres alliages de cérium, mais elles constituent, au contraire, des arcs lumineux sans discontinuité qui luisent comme des flammes d'une lumière intense et blanche et qui dégagent une forte chaleur. La qualité remarquable de ses étincelles par la friction rend cet alliage par conséquent applicable, outre ses diverses utilisations pour l'allumage de gaz ou de vapeurs, à des applications techniques plus étendues, comme par exemple à la pyrotechnie. Les particules qui sont détachées de l'alliage par la friction se consument sans résidu et les additions, au lieu de réduire la chaleur de la combustion, ne font qu'augmenter l'effet thermique. Il n'en est pas de même des alliages qui contiennent un pourcentage élevé de métaux lourds qui ne sont brûlés qu'en partie et affaiblissent la chaleur de combustion.

Cet alliage peut être obtenu en mélangeant les chlorures des métaux du groupe de cérium et le chlorure de magnésium à l'avance avec les corps d'addition (chlorure de cadmium, acide silicique, etc.). Ce mélange est ensuite traité, après avoir été soigneusement déshydraté, à la fois par la fusion et l'électrolyse au four électrique, en faisant suivre au besoin ce traitement d'une refonte ultérieure.

On augmente la puissance pyrophorique de certains alliages par une réduction à chaud dans une atmosphère d'hydrogène. Il se produit ainsi des hydrures peu stables et pouvant donner de vives réactions par le frottement. Nous donnons ci-dessous la composition de l'alliage Kunheim utilisé dans ce but :

Cérium	36 %
Lanthane, néodyme, etc.	49
Magnésium	10
Aluminium	1
Fer	0,5
Silicium	0,5
Hydrogène	1,3

Sa densité est de 5,7. C'est le cérium dit *industriel*, c'est-à-dire renfermant une forte proportion des divers métaux de sa famille.

Les alliages de cérium avec le tungstène et le molybdène sont utilisés pour la fabrication des filaments de certaines lampes électriques à incandescence et des manchons pour le gaz. Ils sont en effet très ductiles, peuvent être coulés, limés, moulés et supportent facilement tout travail mécanique. On a préparé aussi des alliages binaires de cérium et d'uranium.

Zirconium. — Le zirconium est un métal réfractaire et résistant à l'action des acides et des alcalis; il est mauvais conducteur de la chaleur et, possédant comme le quartz un coefficient très faible de dilatation, il peut résister à de brusques changements de température.

L'inconvénient des appareils en zirconium est leur fendillement, mais on peut y obvier en partie par l'addition de mélanges, lesquels sont, pour la plupart, plus fusibles que le zirconium. Pour la construction d'appareils faits de ce métal, il faut triturer très finement le zirconium; on le mélange ensuite avec de l'eau pour former une pâte, en ajoutant une matière adhérente, formant liaison, lorsqu'on ne peut appliquer la compression. Les matières moulues cuisent à la température de 2.300° C, ou à une température plus élevée. Quand la température ne peut être élevée au-dessus de 2.100° C, on ajoute à la pâte un peu d'acide phosphorique ou d'acide borique qui sont expulsés à cette température.

Pour la fusion du métal, Podszus emploie l'arc vertical; avec un arc de 50 à 100 ampères et 200 volts, long de 30 centimètres, il a réussi à fondre plusieurs kilogrammes de zirconium en une demi-heure. Dans trois expériences, il a été constaté, au pyromètre de Lummer-Kurlbaum, une température de fusion variant de 2.950° à 3.000° C.

Le zirconium pur est presque blanc, bien que généralement il ait une teinte jaunâtre, à cause des traces de fer; la décoloration se produit sous l'action de la chaleur. Il est presque aussi dur que le corindon.

Lorsque, pour la trituration, on emploie des boulets d'acier durci, quelques parcelles de fer adhérent au zirconium qui peuvent être extraites au moyen de l'acide chlorhydrique.

Podszus a employé un fourneau de zirconium durant 200 heures,

sans réparations importantes. Les creusets faits de ce métal résistent pendant très longtemps à l'action des alcalis.

Tantale. — En électrolysant l'acide tantalique par un courant électrique d'intensité suffisante, Children a pu obtenir du tantale métallique, cassant et de couleur jaune rougeâtre.

Moissan a préparé aussi une assez grande quantité de ce métal plus ou moins carburé en réduisant l'acide tantalique par le charbon à la température du four électrique, d'après la réaction suivante :

$$5C + Ta^2O^5 = 2Ta + 5CO.$$

Après avoir préparé un mélange aggloméré d'acide tantalique et de charbon très pur sous forme de petits cylindres, on le chauffe d'abord au four Perrot dans une brasque de charbon de sucre, puis dans un creuset de graphite, au four électrique.

Si l'on veut réduire au minimum la proportion de carbone dans le produit final, il est nécessaire d'augmenter de 10 $^0/_0$ environ la quantité d'acide tantalique donnée par la formule précédente. Après dix minutes de chauffe, on obtient alors une masse métallique brillante, à cassure cristalline. Elle contient de 0,8 à 2,5 $^0/_0$ de carbone combiné ou non, mais on peut arriver à une limite inférieure de 0,5 $^0/_0$ par un affinage. Cependant, en raison de la durée de cette opération, plus de la moitié du métal ainsi traité est volatilisée. Le produit obtenu a une densité de 12,79 et possède une grande dureté.

Actuellement, on opère généralement de la façon suivante :

Le minerai de tantale (tantalite, colombite, yttro-tantalite), qui est inattaquable par les acides, est chauffé dans une marmite en fonte avec du bisulfate de potassium. On traite la masse fondue par l'eau et par l'acide chlorhydrique : les oxydes tantalique et niobique restent inattaqués. Ils sont alors recueillis et transformés ensuite par l'acide fluorhydrique et le fluorure de potassium en fluotantalate (Fl^7TaK^3) et fluoxyniobate (Fl^5ONbK^2) de potassium.

Le second sel est très soluble dans l'eau, tandis que le fluotantalate de potassium l'est très peu. Il est donc facile de les séparer et

de les obtenir dans un grand état de pureté. La réduction du fluotantalate de potassium par le sodium métallique donne, comme nous l'avons vu, du tantale.

Cependant, le métal ainsi obtenu n'est pas complètement pur. C'est à Von Bolton que l'on doit d'avoir le premier réussi, en 1905, à préparer du tantale sensiblement pur en réduisant les oxydes inférieurs par dissociation dans le vide. On opère de la manière suivante :

Le métal obtenu dans l'opération précédente en réduisant le fluotantalate de potassium par le sodium, et qui contient une certaine proportion d'acide tantalique, est tassé dans un creuset en magnésie servant d'anode et dans lequel un vide partiel est maintenu (1). Au-dessus, on place une cathode en tantale (2) et l'on fait jaillir l'arc. La poudre entre alors en fusion et le métal pur se rassemble au fond du creuset.

En vue de la fabrication des filaments pour lampes à incandescence, Von Bolton a modifié cette dernière méthode en opérant comme il suit :

Le tétroxyde de tantale est aggloméré sous forme d'un fil qu'on électrolyse dans le vide en le faisant traverser par un courant électrique. L'air, emprisonné dans le fil au début de l'opération, est d'abord expulsé. On continue alors à faire le vide et, en même temps, on augmente l'intensité du courant de manière à faire croître la température du filament jusqu'au rouge blanc. Quelques points brillants apparaissent alors dans sa masse, puis ils se soudent les uns aux autres de manière à gagner finalement toute l'étendue du fil. Lorsque le métal possède le même éclat en tous ses points, c'est signe que le filament initial a été entièrement transformé en tantale. Il a acquis, du reste, une certaine flexibilité pendant cette opération et sa teinte brune initiale est devenue grise.

(1) Le vide est essentiel, car, à haute température, le tantale s'oxyde en présence de l'air et perd une grande partie de ses propriétés, en particulier sa ténacité et sa ductilité.

(2) La cathode n'est pas obligatoirement en tantale. On emploie de préférence ce métal à cause de son point de fusion élevé et pour que, si la cathode vient à fondre sous une trop forte intensité de courant, il ne puisse s'introduire de corps étrangers dans le produit final. Cette fusion peut du reste être évitée en choisissant une cathode de surface et de volume suffisants.

Le procédé Siemens et Halske repose sur l'emploi des rayons cathodiques pour obtenir la fusion du métal. Dans ce but, la masse à fondre est placée dans une sorte d'ampoule de Crookes au foyer même de concentration des rayons, c'est-à-dire à l'anode. La cathode est disposée, comme d'ordinaire, en forme de miroir concave destiné à donner naissance à un faisceau convergent de rayons. Sous le bombardement répété de ces particules électriques, la poudre métallique fond rapidement.

Cette méthode présente plusieurs avantages. En premier lieu, elle permet d'opérer directement dans le vide, condition nécessaire, nous l'avons vu, pour l'obtention d'un métal pur. Ensuite, elle facilite l'envoi des rayons exactement sur la matière à fondre, de sorte que la dépense de courant électrique est réduite au minimum. On est d'ailleurs entièrement maître de l'action et de la direction de ces rayons de la manière la plus simple, grâce à la déviation qu'ils éprouvent par le voisinage d'un champ magnétique. Il suffit de déplacer convenablement un aimant à l'extérieur de l'ampoule pour agir sur la position du cône de rayons et soumettre à son action telle partie de la masse métallique pour l'échauffer d'une façon plus intense. Comme autre avantage de ce procédé, il convient de citer aussi le facile fonctionnement de l'appareil sur le courant alternatif, vis-à-vis duquel il agit à la façon d'un redresseur en maintenant toujours la cathode au même pôle.

Ce dispositif a été modifié en plaçant le métal à fondre au foyer commun de deux électrodes à qui l'on fait jouer alternativement le rôle de cathode. Les rayons émis sont concentrés, alternativement aussi, sur la masse de métal, de sorte que, pour une même consommation d'énergie et une même quantité de matière à fondre, la durée de l'opération est beaucoup plus courte.

Propriétés et utilisation industrielle. — Les propriétés physiques et chimiques du tantale varient suivant qu'il est pur ou plus ou moins carburé. C'est ce qui explique les résultats souvent très différents auxquels sont arrivés les savants qui se sont occupés de l'étude de ce corps.

Le tantale pur est d'un très beau blanc et possède un éclat métallique très prononcé. La fonte de tantale est légèrement grisâtre.

La densité du tantale pur est de 14,491 à 16° C., d'après Muthmann. Elle est de 14,08, d'après Von Bolton, pour le métal titrant 98,6 °/₀ de tantale pur. Nous avons vu plus haut que la fonte de tantale obtenue par Moissan avait une densité de 12,79. Le tantale fondu en barres a une densité beaucoup plus élevée, soit 16,64. Celle du métal en fils très fins est de 16,5.

Le point de fusion du tantale est très élevé, surtout quand le métal est pur. On peut s'en rendre compte par les chiffres ci-dessous, qui se rapportent à différents métaux dont les points de fusion peuvent servir d'échelle de température :

Or		1.064°
Cuivre		1.084
Palladium		1.546
Platine		1.775
Tantale	d'après Waidner et Burgess	*2.910*
	d'après Von Bolton	*2.300*
Tungstène		3.080

La fonte de tantale fond à une température beaucoup plus basse que le métal pur.

Une des propriétés les plus curieuses du tantale est sa dureté, qui est plus élevée pour le métal carburé que pour le métal pur; à 0,1 °/₀ de carbone, elle devient très grande, sans doute par la présence d'un carbure de tantale, et semblerait même concurrencer celle des abrasifs les plus puissants.

On peut incorporer au tantale des traces de carbone en ajoutant celui-ci au métal fondu ou, par cémentation, en le chauffant longtemps au rouge sombre dans du poussier de charbon de bois, comme on le fait pour la fabrication de l'acier cémenté. Des additions de silicium et de bore conduisent au même résultat.

Cette propriété remarquable du tantale a naturellement donné l'idée de l'utiliser, soit comme abrasif, soit pour la fabrication d'instruments destinés au travail des métaux durs, tels que burins, forets, filières, etc. Malgré son prix élevé, il est certainement des cas où son emploi serait avantageux.

A froid, le tantale se laisse marteler en feuilles, quoique plus difficilement que l'acier. On peut le laminer à chaud. Sa ductilité et sa ténacité sont très grandes, car il peut être étiré en fils n'ayant

pas plus de $0^{mm},03$ de diamètre. Sa résistance à la rupture est de 93 kilogrammes ; après le fer, il est donc le plus tenace des métaux. Il convient cependant d'ajouter que des traces d'oxygène, d'hydrogène, de carbone ou d'azote diminuent ces propriétés d'une façon importante. Son coefficient de dilatation linéaire est de 0,000.007.9 entre 0 et 100°.

Au point de vue de ses applications électriques, qui constituent actuellement son débouché le plus important, une de ses principales propriétés est sa résistivité. Il possède un coefficient de température positif, c'est-à-dire que sa résistivité augmente avec la température [1]. Cette propriété lui permet d'être beaucoup moins sensible que le carbone aux variations de tension.

Chauffé à l'air à 400°, le tantale pur devient jaune ; il prend une teinte bleue quand on le chauffe à 500° en le portant graduellement à cette température à partir de 400°. Porté brusquement à 600°, il prend également cette coloration, un peu comme l'acier. Un fil mince de tantale amené à l'incandescence brûle lentement à l'air, mais sans flamme. Dans un courant d'oxygène sec et à la température de 600°, il s'enflamme au contraire et continue à brûler avec incandescence si l'on maintient constante cette température.

L'oxydation du métal à 400° en présence de l'air provoque la formation d'une couche superficielle et très mince d'anhydride tantalique qui protège le métal sous-jacent contre une oxydation plus avancée. Ce phénomène est analogue à celui qui se produit pour le zinc et, à un plus haut degré encore, pour l'aluminium.

Le tantale pulvérisé ou en fils s'oxyde beaucoup plus facilement que le métal en tôles ou en barres, lorsqu'on le chauffe en présence de l'air. On ne peut donc chauffer du tantale en atmosphère oxydante ; le réchauffage en vue du recuit doit se faire dans le vide et avec beaucoup de précautions, par exemple au moyen d'un four à résistances. Ces précautions sont d'autant plus importantes que la plus petite trace d'acide tantalique dans le métal suffit pour modifier toutes ses propriétés et en particulier sa résistance mécanique et sa ductilité.

[1] On sait que c'est l'inverse pour les filaments de carbone.

MANGANÈSE

1. Manganèse pur : polygones analogues à ceux de ferrite et inclusions.

2. Manganèse (0 à 3,6 % de carbone), trempé à 1.050°.

L'emploi du tantale dans la fabrication des filaments pour lampes à incandescence est dû à son point de fusion élevé, à sa grande résistance mécanique et à ses propriétés sélectives très marquées. Il n'a guère comme concurrents, pour cet usage, que le tungstène et l'osmium, qui jouissent de propriétés à peu près semblables. *Un kilogramme de tantale peut fournir jusqu'à* 45.000 *filaments pour lampes.* L'ampoule ne dépasse généralement pas, comme dimensions extérieures, celles des lampes courantes. Le filament paraît du reste pouvoir assez bien résister aux manipulations et transports qu'on lui fait subir, et il fonctionne dans toutes les positions de la lampe.

On a constaté cependant que les lampes au tantale avaient une plus courte durée sur le courant alternatif que sur le continu. Cela provient d'une sorte de vibration continuelle que le filament supporte sous l'influence des attractions moléculaires électro-dynamiques dues au courant alternatif et qui se combine avec son élasticité propre pour le détériorer plus rapidement.

En examinant au microscope un filament de tantale ayant fonctionné pendant un certain temps sur le courant alternatif, on constate que sa surface est devenue rugueuse, trahissant ainsi une structure cristalline. A cette structure correspond une diminution de la résistance mécanique, qui se manifeste par une plus courte durée du filament. On sait du reste que le tantale, comme le chrome, le molybdène, le vanadium et le tungstène, peut passer facilement à l'état cristallin sans fondre, lorsqu'on l'abandonne à lui-même après une chauffe à une température suffisante.

On attribue l'augmentation d'intensité lumineuse, pendant les premières heures de marche, à une transformation moléculaire du filament qui se traduit par une légère diminution de sa longueur. Mais, en outre, le filament, au lieu de conserver une surface lisse, se bosselle et devient ainsi légèrement sinueux. Cette transformation se manifeste très nettement après 1.000 heures de fonctionnement.

En raison de son point de fusion élevé, le tantale est aussi utilisé pour la confection des anticathodes des ampoules à rayons X. On l'emploie également pour la fabrication des électrodes de redresseurs de courants alternatifs.

Les plumes à écrire en tantale qu'on fabrique depuis quelques années présentent sur celles en acier l'avantage d'être inoxydables et plus élastiques. Elles n'ont pas la souplesse exagérée de l'or et coûtent moins cher que ce dernier. De plus, elles sont presque inusables par le frottement et inattaquables par les matières acides renfermées dans l'encre. On les fabrique, soit en tantale pur, soit à l'aide d'un alliage contenant de 95 à 98 $^0/_0$ de tantale, 2 à 5 $^0/_0$ de tungstène et de fer et 0,1 $^0/_0$ environ de carbone.

Parmi les autres alliages de tantale, il faut citer le *ferro-tantale* (p. 442) et ceux de *tantale-aluminium*, de *tantale-tungstène*, de *tantale-zirconium*. Ce dernier est surtout employé pour la fabrication des filaments de lampes électriques.

Uranium. — Les principaux minerais de ce métal sont la *pechblende* ou *pechurane* (U^3O^8), oxyde d'uranium qui contient de 40 à 90 $^0/_0$ d'oxyde d'uranium (Saxe, Bohême, Colorado) et la *carnotite*, vanadate double d'uranium et de vanadium (Brésil, Chili). C'est un élément rare, valant de 2 à 3 francs le gramme.

Moissan a préparé l'uranium au four électrique en soumettant à la chaleur de l'arc un mélange composé d'oxyde vert (obtenu par la calcination du nitrate d'uranium) et de charbon de sucre cristallisé, dans des proportions correspondant à 500 grammes d'oxyde d'uranium pour 50 grammes de charbon de sucre.

On place dans un creuset de charbon 500 grammes environ de ce mélange, et l'on chauffe pendant huit minutes avec un courant de 800 ampères sous 45 volts. On obtient ainsi un lingot fondu pesant 350 grammes. Si la chauffe a été convenablement conduite, on obtient dans ces conditions un métal ne contenant que très peu de carbone et parfois même aucune trace de cette substance ; mais, par contre, on peut y rencontrer une petite quantité d'oxyde qui fournit alors un métal brûlé n'ayant plus du tout le même aspect. Si l'on chauffe trop longtemps, on obtient une fonte, puis un carbure défini. Pour éviter l'action de l'azote, il est préférable de faire cette préparation dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités en utilisant le four à tube.

L'analyse de trois échantillons d'uranium ainsi préparés au four électrique a donné les résultats suivants :

	N° 1	N° 2	N° 3
Uranium	99,121 %	99,106 %	98,021 %
Carbone.....	0,168	0,601	1,356
Scories.....	0,187	0,204	0,303

Gin a également imaginé deux procédés de préparation de l'uranium au four électrique dont l'un s'applique au traitement de la *pechblende* et l'autre au traitement de la *carnotite*.

a) Dans le premier procédé, la pechblende, réduite en poudre, est grillée à flamme oxydante sur la sole d'un four à réverbère. On arrête le grillage quand il ne se dégage plus d'acide sulfureux ; on se débarrasse ainsi du soufre et de la presque totalité de l'arsenic, tandis que l'uranium passe à l'état de sesquioxyde. Le résidu du grillage est ensuite additionné de charbon et soumis à l'action du four électrique.

La quantité de carbone primitivement introduite doit être insuffisante pour réduire tous les oxydes métalliques ; le plomb, le cuivre, le fer, le nickel, le cobalt et peut-être aussi le tungstène en petite quantité sont ainsi mis en liberté et il se forme une scorie contenant la silice et des oxydes inférieurs d'uranium, de vanadium, de tungstène et de molybdène. On coule ces métaux et l'on ajoute alors du charbon à la scorie en quantité suffisante cette fois pour réduire tous les oxydes et transformer les métaux en carbures correspondants. On arrive ainsi à un mélange de carbures d'uranium, de vanadium, de tungstène et de molybdène qui, une fois refroidi brusquement, devient très fragile et se transforme rapidement en matière pulvérulente.

On traite ce mélange à la température de 60° C. environ : le carbure d'uranium CU^2, qui forme la presque totalité de la masse, se décompose au contact de l'eau en donnant un hydrate d'oxyde d'uranium de couleur verte, qui prend rapidement au contact de l'air une teinte gris noirâtre. On sépare ce précipité par lévigation, on le sèche et on le calcine ; il peut alors servir à la préparation électrique de l'uranium pur et de ses alliages ou à la fabrication des composés d'urane employés dans l'industrie, tels que l'azotate d'urane et les uranates alcalins.

Le résidu contient les carbures et siliciures inattaquables ; on le

sèche et on le chauffe en présence de nitrate de potassium fondu. On obtient ainsi un mélange de vanadate, tungstate, molybdate et silicate de sodium, que l'on sépare de la façon suivante :

On dissout le mélange de sels alcalins qui vient d'être préparé et l'on attaque à chaud la solution par l'acide chlorhydrique ; l'acide tungstique et l'acide silicique se précipitent, tandis que le molybdène et le vanadium restent en solution avec l'acide phosphorique. Après filtration et lavage du précipité silico-tungstique, on sépare la silice de l'acide tungstique en fondant la masse avec du bisulfate de potassium.

Le produit de la fusion est traité par l'eau qui enlève le sulfate de potasse et laisse un résidu blanc de tungstate acide et de silico-tungstate; on délaie ce résidu dans l'eau froide et on y ajoute du carbonate d'ammoniaque qui solubilise l'acide tungstique et laisse insoluble la silice que l'on sépare par filtration.

Dans la solution provenant de la première opération et contenant le molybdène et le vanadium, il est extrêmement difficile de séparer l'acide phosphorique, et il est préférable, en pratique, de le précipiter à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque.

A la solution peu concentrée, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité jaune cesse de se produire. On filtre et, dans la liqueur restante, on ajoute du carbonate d'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque en cristaux, de manière à précipiter le vanadium à l'état de métavanadate d'ammoniaque.

La liqueur filtrée à nouveau ne contient plus que du molybdate d'ammoniaque, si toutefois le molybdène n'est pas passé en entier dans le précipité de phosphomolybdate. On recueille le molybdate d'ammoniaque par concentration et on le calcine à l'air pour obtenir de l'acide molybdique.

Enfin, on peut séparer l'acide molybdique et l'acide phosphorique du phosphomolybdate en dissolvant celui-ci dans une liqueur concentrée ammoniacale et en ajoutant du chlorure de magnésium qui précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

b) Pour le traitement de la *carnotite*, on opère également au four électrique, ce minéral fondant assez facilement, dans ces conditions, sous forme d'un liquide rougeâtre. Si l'on traite ainsi un

mélange de carnotite et de charbon, il y a formation de carbure d'uranium, de carbure de vanadium et d'oxyde de potassium. Ce dernier est volatilisé en fumées blanches caustiques, tandis que le vanadium et l'uranium, transformés en un carbure complexe, sont traités comme suit :

Le carbure complexe obtenu est concassé, puis traité par l'eau à 60° C., qui attaque le carbure d'uranium et laisse intact le carbure de vanadium. On obtient un résidu pesant et un précipité d'oxyde d'uranium hydraté qui est d'abord vert, puis qui devient noir ou grisâtre. On sépare par lévigation le précipité du résidu de l'attaque et l'on dessèche l'oxyde d'uranium.

Quant au carbure de vanadium restant, on l'oxyde au rouge sombre à l'aide du nitrate de potassium, pour le transformer en vanadate de potassium dont on extrait facilement l'acide vanadique.

Lorsque la carnotite renferme une proportion notable de silice, l'opération précédente se complique un peu, car il y a formation de siliciures qui entravent la séparation des deux métaux ; il faut alors isoler la silice par voie chimique, ce qui est relativement facile par l'emploi du bisulfate de potassium,

L'uranium pur est un métal dont les propriétés le rapprochent du fer. Lorsqu'il a été convenablement fondu, il possède une teinte blanc bleuâtre, moins accentuée cependant que le fer ; il se lime, se carbure, se trempe et s'oxyde comme lui, bien qu'il se combine plus facilement à l'oxygène que le fer. L'oxygène sec n'agit pas sur lui à la température ordinaire, mais il l'enflamme à la température de 170°. La limaille d'uranium vivement détachée prend feu spontanément et brûle avec de vives étincelles.

La densité de l'uranium est comprise entre 18,4 et 18,7 ; son point de fusion est sans doute supérieur à 1 900°, c'est-à-dire de 300° supérieur à celui du fer. Il paraît en outre plus facilement volatilisable au four électrique que ce dernier. En poudre fine, il décompose lentement l'eau à froid ; l'action qu'il exerce sur les hydracides est assez énergique. Le soufre se combine à lui à 500° et l'azote vers 1.000° en produisant un azoture de couleur jaune ; son affinité pour ce dernier élément est si grande que, lorsque dans sa préparation on ne prend pas de nombreuses précautions

pour éviter l'action de ce gaz, il en renferme toujours une plus ou moins grande proportion.

L'uranium en poudre est facilement attaquable par la plupart des corps simples; l'uranium fondu est moins actif et s'enflamme dans le fluor en donnant un fluorure de couleur verte; le chlore l'attaque avec incandescence vers 180°; le brome agit de même à 210° et l'iode à 260°. Bien exempt de fer, il n'exerce aucune action magnétique sur la boussole.

L'uranium donne des alliages avec le platine, l'aluminium, le fer (v. p. 443), le chrome, le nickel, le cobalt et le manganèse, le cérium (v. p. 185); le carbone s'unit facilement à lui pour donner naissance à un carbure défini et à des fontes d'uranium.

Fonte d'uranium. — Cet alliage est formé de carbure d'uranium plus ou moins affiné et qui peut ainsi contenir des quantités variables de carbone. On l'a obtenu au four électrique en partant de carbure d'uranium qu'on purifie ensuite en présence d'oxyde.

Pour la préparation du carbure, on soumet à l'action d'un courant électrique convenable un mélange composé de 80 parties d'oxyde vert d'uranium et de 20 parties de carbone. Ces proportions comportent un excès de carbone, la réaction s'effectuant d'après la formule :

$$2U^3O^8 + 25C = 3C^3U^2 + 16CO.$$

On doit introduire cet excès de carbone dans l'appareil, car l'ébullition de la masse liquide amène au contact de l'air la formation de globules de métal qui sont oxydés et dont la réduction doit s'opérer à nouveau. La densité de courant la plus convenable varie entre 120 et 130 ampères par centimètre carré.

Le carbure d'uranium liquide se rassemble à la partie inférieure de la masse en fusion, mais il est difficile de le couler à l'air libre, comme on le fait généralement pour le carbure de calcium; en effet, le carbure d'uranium brûlant à l'air, il y a formation d'un mélange d'oxyde salin et d'azoture d'uranium dans lequel la proportion d'azoture est d'autant plus considérable que la température est plus élevée. On peut néanmoins couler à l'air en plaçant la poche très près de l'orifice de coulée et en déposant dans cette

poche une certaine quantité de borate de sodium qui fond rapidement et forme à la surface du bain une couche protectrice qui arrête l'attaque du métal par les gaz de l'atmosphère, c'est-à-dire l'oxygène et l'azote principalement.

Le four destiné à cet usage se compose d'un creuset-chariot amovible dans lequel s'effectuent les réactions et qui peut monter et descendre dans une capacité en matériaux réfractaires sous l'action d'une vis commandée par un volant. Ce creuset contient une électrode fixe, qui peut être en charbon ou en métal, tandis que deux électrodes mobiles constituées par du charbon forment avec la première deux foyers distincts qui fonctionnent en série. La sole étant à la partie supérieure de sa course verticale, on amorce successivement les deux foyers comme dans les fours fixes et l'on forme un bain avec la matière à réduire; on alimente ensuite celui-ci avec un mélange de carbone et de minerai concassé, de grosseur convenable pour que les gaz provenant de la réduction des oxydes puissent filtrer facilement à travers la masse pulvérulente.

Au fur et à mesure que s'effectue la réduction du minerai et que les parties profondes de la sole se remplissent de métal, on baisse peu à peu le creuset. Lorsque la quantité de métal produit est suffisante, on charge de la matière jusqu'à la partie supérieure du four, pour empêcher tout accès de l'air et on laisse refroidir; puis, lorsque le refroidissement est complet, on descend le creuset jusqu'à la partie inférieure de l'appareil et l'on en extrait ensuite le métal carburé à l'état solide.

L'affinage du carbure et et des fontes carburées peut très bien s'effectuer dans un four-canal (v. p. 9); mais, pour réussir, l'opération doit être conduite avec certaines précautions : on ne peut pas songer à introduire le métal dans le four à l'état fondu, car il brûle trop facilement à l'air, et, d'autre part, on ne peut le pulvériser facilement puisqu'il prend feu. Il faut donc se contenter de concasser le carbure avec des maillets de bois dur, garnis de têtes en bronze, et l'on remplit le canal avec des fragments que l'on tasse au moyen d'un pilon en bois. On les recouvre ensuite d'oxyde vert en poudre, mélangé de borate de soude et on fait passer le courant. Le métal entre en fusion peu à peu, après une période de

régime très irrégulière pendant laquelle il se produit, entre les fragments métalliques, une série d'arcs qui se déplacent le loug du canal.

Dès qu'il s'est formé un bain de métal dans tout le canal, le régime régulier s'établit et le métal entre en fusion en s'affinant au contact de l'oxyde d'après la réaction :

$$3U^3O^8 + 8C^3U^2 = 25U + 24CO.$$

Mais il convient de ne pas porter le métal à une température trop élevée, car l'uranium fondu distillant facilement, il y aurait perte d'une partie de ce métal à la fin de l'opération.

Lorsque l'affinage est terminé, on laisse tomber dans le canal, à espaces de temps réguliers, des blocs de magnésie lestés qui sectionnent l'uranium en lingots d'une longueur déterminée et qui, d'après Gin, empêchent que la concentration du métal pendant le refroidissement ne provoque un arrachement des matériaux réfractaires dont le coefffcient de dilatation est très différent. On laisse ensuite refroidir le four et on retire le lingot d'uranium.

CHAPITRE IV

MÉTALLURGIE ELECTROTHERMIQUE DU ZINC

Généralités. — Importance industrielle du zinc. — Parmi les métaux usuels, le zinc est l'un de ceux dont la consommation augmente le plus rapidement et de la manière la plus régulière. Il faut attribuer cela à ses alliages sans cesse plus nombreux (laitons, alliages spéciaux avec l'aluminium, etc.) et à ses emplois à l'état de métal pur qui se développent aussi de jour en jour. En 1900, la consommation mondiale de zinc était de 480.000 tonnes environ; elle a atteint 750.000 tonnes en 1908, 920.000 en 1912 et dépasse certainement actuellement un million de tonnes. A ce titre, ce sont les États-Unis qui tiennent le premier rang : ils absorbent environ 250.000 tonnes.

Au point de vue de la production, l'Allemagne est restée en tête jusqu'en 1906 avec 200.000 tonnes; elle n'est plus qu'au second rang, les Etats-Unis produisant par an environ 240.000 tonnes. La Belgique, grâce à ses importants gisements de la Vieille-Montagne, près de Liège, occupe le troisième rang avec 170.000 tonnes. La France et l'Espagne réunies ne viennent qu'au quatrième rang, avec une production annuelle d'environ 70.000 tonnes, chiffre qui semble demeurer à peu près stationnaire, bien qu'en France la consommation soit légèrement en progression. Il est du reste à regretter que notre pays soit obligé d'importer annuellement plus de 20.000 tonnes de zinc, alors qu'un grand nombre de gisements ne sont pas encore exploités. L'Angleterre occupe le cinquième rang.

Il existe actuellement en Europe une quarantaine de sociétés s'occupant uniquement de la métallurgie du zinc et produisant

ron 650.000 tonnes de métal dont la valeur marchande représente plus de 400 millions.

En face des débouchés toujours croissants du zinc et d'après ce qui précède, on voit que les usines productrices qui pourront réaliser de bons prix de revient seront en mesure d'obtenir d'excellents résultats commerciaux.

Le procédé habituel d'extraction de ce métal consiste en un grillage de la *blende* (sulfure de zinc) ou en une calcination de la *calamine* (hydrosilicate de zinc), qui amènent le métal sous forme d'oxydes et de silicates, lesquels sont ensuite chauffés en vase clos mélangés à du charbon réducteur. Cette réduction a lieu dans des tubes ou des moufles, suivant les pays où cette méthode est pratiquée. L'oxyde de carbone qui se dégage des tubes ou des moufles avec les vapeurs métalliques les diluant dans un volume gazeux sensiblement égal à 1.400 litres par kilogramme de zinc à liquéfier, rend particulièrement aléatoire la condensation de ces vapeurs. Si les vases de distillation sont portés à trop haute température, le dégagement gazeux, plus rapide, entraîne les vapeurs de zinc, plus abondantes aussi, hors des condenseurs ; quand, au contraire, la température n'est pas suffisante, le métal, d'ailleurs incomplètement extrait, se dépose sous forme pulvérulente dans les appareils de condensation. Les cornues de traitement, en terre épaisse, absorbent beaucoup de chaleur et chaque four ne représente, en somme, qu'un groupement d'appareils produisant chacun, d'une manière discontinue, de 20 à 30 kilogrammes de zinc par vingt-quatre heures.

Les fours, qui coûtent très cher et ont une durée limitée, consomment en moyenne 2 tonnes et demie de houille par tonne de zinc, avec une perte minimum de 10 % de la teneur du minerai. La conduite et l'entretien des appareils nécessitent un personnel nombreux, difficile à former. Enfin toute usine à zinc doit posséder une fabrique de cornues et d'allonges, ce qui oblige à placer l'ensemble des installations le moins loin possible de gisements de terre réfractaire.

La métallurgie du zinc est en outre dominée par ce fait économique important qu'en général on fait voyager le minerai et non le combustible. Les usines sont en effet toutes établies, soit à côté

des mines de charbon, soit aux abords de voies d'eau les reliant directement à ces mines toujours peu éloignées. En Westphalie, dans les pays rhénans et la Silésie, grands centres producteurs de zinc où le minerai s'extrait au voisinage même du combustible, les usines sont dans une situation économique exceptionnelle. En Belgique et en Angleterre, pays de houille, ainsi qu'aux Etats-Unis, les fours à zinc sont approvisionnés de minerais qui leur arrivent par mer et par canaux.

On comprend dès lors dans quel état d'infériorité sont placées les exploitations minières que leur éloignement des ports et des voies navigables oblige à recourir à de longs transports par chemin de fer ou sur route. C'est le cas des puissants et nombreux gisements de zinc existant en certaines régions, telles que les Pyrénées par exemple [1], peu favorisées sous le rapport des moyens de communication avec les charbonnages. On ne peut donc chercher à établir d'usines à zinc dans ces régions et l'on est obligé de diriger à grands frais le minerai à dos de mulet ou par des charrettes, et ensuite par wagon, vers des ports ou des usines plus ou moins éloignés. Pour éviter le plus possible le transport de matières stériles, on enrichit ce dernier par préparation mécanique près de la mine, mais cet enrichissement fait perdre de 10 à 15 % du zinc qu'il renferme.

Conséquences économiques de la production électrothermique du zinc. — C'est dans de telles circonstances que l'électrométallurgie, par l'intermédiaire de la houille blanche, peut trouver avantageusement une application pratique et économique. La plupart de ces régions, riches en gisements zincifères, sont en effet des pays de montagne où des chutes d'eau peuvent être aménagées à proximité des mines. La houille blanche remplaçant la houille noire permet d'y créer des fonderies électrothermiques dont la situation peut être aussi avantageuse que celle des usines

[1] Il existe, tant sur le versant français que sur le versant espagnol, des mines de blende pouvant fournir annuellement plus de 70.000 tonnes de minerai brut avec une teneur variant de 15 à 45 %, d'où l'on peut extraire par an 20.000 tonnes de métal ayant une valeur moyenne de 10 millions de francs. Au pied même de ces mines se trouvent des chutes d'eau importantes, faciles à aménager, ayant une puissance totale dépassant 150.000 chevaux.

belges, silésiennes et anglaises. De plus, par un transport électrique d'énergie, il est souvent possible de placer les usines à fours électriques près d'une voie ferrée, de manière que le métal seul et non le minerai ait à supporter les frais de transport.

Il peut en résulter ainsi un bénéfice important sur les méthodes actuelles, soit de 20 à 30 francs par tonne de minerai, du seul fait de la réduction des transports ; c'est là, semble-t-il, un gain appréciable qui peut faciliter, en bien des circonstances, l'exploitation, non encore réalisée, de mines de zinc importantes.

Mais l'électrométallurgie du zinc ne comporte pas ce seul terme de la réalisation d'une *économie dans le transport du minerai* de la mine aux fours ; elle renferme aussi celui de l'obtention d'un *prix de revient du métal* au plus égal au prix de traitement dans les usines actuelles.

Les métallurgistes admettent que, dans les fours à chauffage en cornues réfractaires à parois épaisses, comme le sont celles des fours à zinc, il n'y a d'utilisé que 10 à 12 $^0/_0$ des calories dégagées par la combustion de la houille. Dans les fours électriques clos et opérant à une température de 1.800° au plus, comme ceux qui conviennent au traitement des minerais de zinc, les électrométallurgistes obtiennent l'utilisation de 45 à 50 $^0/_0$ des calories fournies par la transformation électrothermique du courant. Ces rendements font que sur 6.500.000 calories dégagées par la combustion d'une tonne de houille, 700.000 seulement pénètrent dans les cornues des fours actuels, tandis que le même effet thermique est obtenu dans un four électrique par l'apport de 1.500.000 calories. Or, le courant susceptible de se transformer en cette quantité de chaleur correspond au travail de 95 à 100 chevaux pendant vingt-quatre heures. L'expérience confirme, d'ailleurs, ce calcul : dans les fours belges et silésiens les plus perfectionnés, la quantité de combustible brûlé par 1.000 kilogrammes de zinc extrait des minerais qui en contiennent de 45 à 50 $^0/_0$ est en moyenne de 2,5 tonnes et, d'après les essais d'électrométallurgistes bien connus, on peut extraire une tonne de zinc des mêmes minerais avec $2,5 \times 100$ chevaux en vingt-quatre heures dans des fours électriques convenables.

En posant la condition d'*égalité des prix de revient du chauffage* dans les deux méthodes, on trouve que, le coût de ces 95 à 100 che-

vaux-24 heures devant être le même que celui de la tonne de charbon, soit 12 à 13 francs, le prix du cheval-an devra être compris entre 45 et 50 francs. Nombreuses sont en pays de montagnes où le minerai de zinc abonde, les chutes d'eau puissantes qui peuvent fournir à un moindre prix l'énergie nécessaire aux fours électriques. Il faut en conclure qu'au point de vue thermique, l'électrométallurgie du zinc ne se heurte pas à une impossibilité de principe. Tel n'est pas le cas, en sidérurgie par exemple, du four électrique qui, même alimenté par de l'énergie à 15 francs le cheval-an, n'égale pas en économie le haut-fourneau brûlant du coke à 20 francs la tonne.

En ce qui concerne la *main-d'œuvre*, dans la métallurgie du zinc il n'est pas douteux que le four électrique la peut réduire d'une quantité non négligeable. Par tonne de métal et par 24 heures, les fours à houille exigent à peu près tous cinq journées d'ouvrier, tandis qu'un four électrique d'égale production dans le même temps, peut être servi par trois hommes seulement dont la tâche, comme les salaires, sont moindres dans ce dernier cas.

Pour ce qui est des *frais d'entretien*, on sait que, dans les fours à houille, ils sont en majeure partie dus au remplacement des cornues de distillation et ressortent à un chiffre assez élevé par tonne de métal (200 kgs d'argile) ; à chaque fonderie doit être annexée, comme nous l'avons vu, une fabrique de cornues. Le four électrique n'exige pas un entretien de même nature, mais comporte une dépense d'électrodes dont le chiffre par tonne de zinc (environ 30 kgs de charbon) ne doit pas être de beaucoup moins onéreux que le précédent ; les broyeurs, presses et fours à électrodes remplacent les appareils analogues de la fabrique de cornues. Faute d'une application industrielle des deux méthodes dans une même usine, permettant de les comparer sous ce rapport, il est difficile de dire laquelle présente un bénéfice sur l'autre ; pourtant il semble, d'après ce que l'on voit des fours à houille et ce que l'on sait des fours électriques, que ceux-ci doivent être plus économiques d'entretien. Ils sont, en tous cas, moins coûteux de premier établissement.

Mais c'est par la réduction des *pertes de zinc* que les procédés électrothermiques peuvent acquérir une réelle supériorité sur les

méthodes actuelles. Dans les fours belges et silésiens, les pertes de métal, dues tant à l'incomplet épuisement du minerai qu'aux filtrations des vapeurs métalliques à travers les parois des cornues, ne s'abaissent qu'exceptionnellement au-dessous de 10 % du zinc contenu dans le minerai quand on traite des blendes entre 45 et 50 % et s'élèvent à 20 % quand on traite des minerais aux teneurs voisines de 25 %. Or, si l'on considère que la plus grande masse des minerais ne titre pas plus de 30 %, au sortir des galeries de mines, et que leur enrichissement mécanique à la teneur de 50 % laisse de 10 à 15 % de métal dans les résidus stériles des laveries, on voit que, de toutes façons, les procédés actuels font, sous différentes formes, perdre de 20 à 25 % du métal contenu dans le minerai. Le four électrique permet, lui, de traiter des minerais bruts à la teneur moyenne de 30 % avec une perte totale de moins de 7 %, ainsi que l'indiquent certains essais industriels (procédés Côte et Pierron) dont il est parlé plus loin.

Le prix de revient des procédés électrothermiques peut donc, d'une façon générale, être très avantageusement comparé à celui des méthodes ordinairement utilisées pour l'extraction du zinc.

La France possède des mines de blende et de calamine à Malines (Gard); on extrait également des blendes à Bormettes (Var), à Planioles (Lot), à Pierrefitte (Hautes-Pyrénées), Balard de Sentein, Saint-Lary (Ariège), Bleymard (Lozère) et dans quelques autres départements du Midi. Les minerais français sont généralement exportés; cependant la fabrication du zinc, localisée dans le Nord, utilise principalement des minerais étrangers.

Différents districts (Ouaransenis et Arba) et départements d'Algérie (Oran et Constantine) sont riches en blende et en calamine. L'extraction annuelle atteint 80.000 à 100.000 tonnes. La Tunisie produit surtout des calamines.

Parmi les minerais de l'Indo-Chine, ceux de zinc occupent le premier rang; l'exportation se fait par Haïphong. Bien que le minerai de zinc soit aussi exploité dans l'Annam et existe dans les États de Laos, le Tonkin reste le principal centre extracteur, réparti dans quatre districts.

En France, l'industrie du zinc semble faire des progrès lents, mais sûrs. Néanmoins, la production est insuffisante pour couvrir

les besoins du pays. Alors qu'elle n'était que de 10.000 à 15.000 tonnes en 1876, elle atteignit, en 1914, 60.000 tonnes, suivant ainsi de près celle de l'Angleterre. Comme la consommation de zinc atteint plus de 80.000 tonnes en France, il est donc nécessaire d'importer annuellement environ 40.000 tonnes de ce métal, vu qu'il existe une exportation de 20.000 tonnes. Le traitement du minerai par voie électrothermique serait cependant susceptible d'heureuses applications, vu nos ressources en houille blanche. Il a pris déjà un certain essor en Suède et en Norvège. En Suède, deux Sociétés produisent le zinc par la voie électrométallurgique : la A. *S. Norsk-Metalindustrie*, qui travaille d'après le procédé de Laval et produit annuellement 7.500 tonnes de zinc, et le *Ihlens Smelte-verk*, qui traite au four électrique des minerais de zinc, plombi-argentifères. Cette Société extrait 4.000 tonnes de blendes donnant 1.500 tonnes de zinc environ.

Il est aussi question d'ériger en Tasmanie une grande industrie de zinc et d'exploiter les minerais de Moun-Read-Roseberry. Les circonstances naturelles paraissent s'y prêter favorablement : on pourrait y disposer d'une puissance de 200.000 chevaux; le Great-Lake fournirait au minimum 70.000 chevaux. Au moyen d'une puissance provisoire de 10.000 chevaux, l'installation reviendrait à 300 francs par tonne de zinc, alors qu'on table en Belgique et en Allemagne sur 875 à 900 francs. La première installation produirait 10.000 à 11.000 tonnes de zinc par an. Les *Hydro-Electric Co* et *Complex Ore* érigent les usines Gillies pour la production du zinc électrothermique en Tasmanie. La *Electrolytic Zinc Co of Australia*, s'est récemment constituée au capital de 25.000.000 de francs pour créer des usines en Australie. Les *Mount Lyell* veulent également produire le zinc électrothermique en Tasmanie, et ont acheté les mines « Hercule » et « Primerose ».

D'autre part, la *Consol. Min. and Smelt. Co of Canada* a expédié, vers le mois de juillet 1916, de son usine de Trail, le premier envoi de zinc électrothermique. On compte sur une augmentation journalière de production de manière à atteindre 100 tonnes.

Principales méthodes utilisées. — La réduction de l'oxyde de zinc est une réaction endothermique, c'est-à-dire qu'on doit lui

fournir de la chaleur pour qu'elle puisse se produire. Au lieu de chauffer extérieurement la cornue contenant la charge, il est donc plus logique que l'agent calorifique se manifeste au sein même des matières à traiter, c'est-à-dire à l'endroit précis où le travail doit s'effectuer. Le four électrique convient donc parfaitement à cette application.

Les premières recherches relatives à cette application sont dues aux frères Cowles qui, en 1885, expérimentèrent la réduction électrothermique des minerais de zinc par le charbon dans un four à résistance. En 1901, De Laval installa en Scandinavie le premier four électrique industriel à zinc ; c'était un four à arc (*fig.* 142). Le minerai, préalablement grillé, entrait dans l'appareil à l'aide d'une trémie A et d'une vis sans fin *v* placée sur le côté ; un arc horizontal jaillissant en *i* produisait la réaction et les vapeurs de zinc s'échappaient par un conduit vertical *b* ; les laitiers fondus *s* étaient ensuite évacués par un orifice *m* placé à la partie inférieure du four.

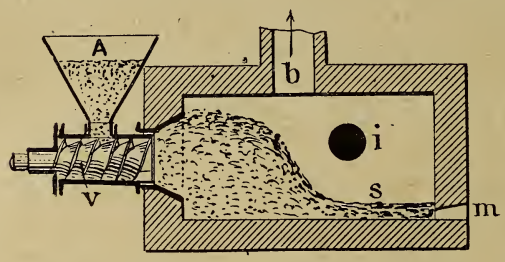
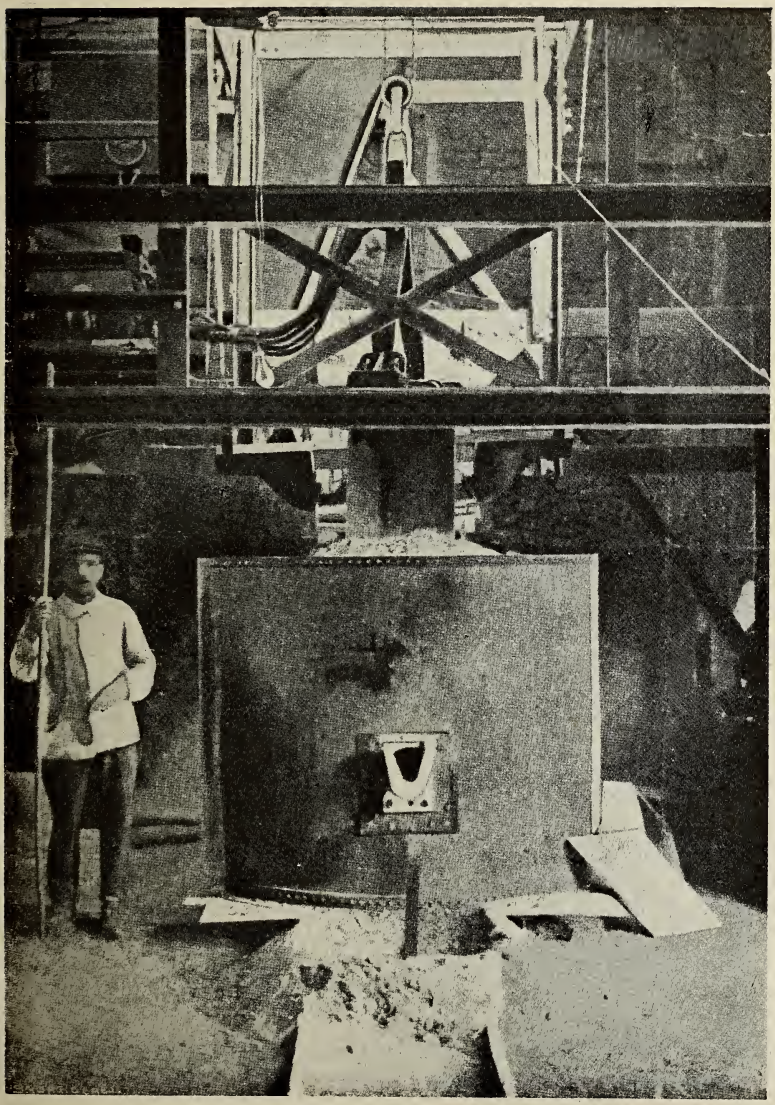


Fig. 142. — Four De Laval pour l'extraction électrothermique du zinc.

Le procédé Salguès (1903) utilise un four à arc clos et agit directement sur la blende ; le rendement atteindrait 90 %, et il ne resterait que 1 % environ de zinc dans les scories. L'inventeur a traité des minerais variés, mais son procédé ne paraît pas avoir d'applications industrielles importantes.

Le procédé Côte et Pierron (1904) réduit la blende par le fer. C'est une nouveauté qui paraît avoir donné d'intéressants résultats pratiques. Il en sera question plus loin (p. 217 et suiv.).

Par ordre chronologique, il faut signaler également les recherches de Johnson (1904), Gin (1906), Peterson (1907), Snyder (1908), Thomson et Fitz Gerald (1910) et les essais industriels effectués récemment (1914) à Trolhättan (Suède) et à Sarpsborg (Norvège).



Four électrique Côte et Pierron pour l'extraction du zinc de la blende.
(Vue extérieure.) — Voir également figures 150 à 152.

On peut diviser les divers procédés ainsi imaginés et mis en pratique en deux grandes catégories :

1° Ceux basés sur la réduction de l'oxyde de zinc par le charbon ;

2° Ceux basés sur la décomposition du sulfure de zinc par le fer.

Certaines méthodes utilisent des réactions plus complexes, celles par exemple où le fer et le charbon interviennent simultanément, avec addition de fondants convenables. La forme des fours est assez variable, mais c'est surtout par le système de condensation des vapeurs de zinc que se différencient les appareils et procédés imaginés.

§ I. — MÉTHODES DE RÉDUCTION PAR LE CHARBON

Four Johnson. — Le four imaginé par Johnson en 1904 a été essayé dans les usines de la « Lanyon Zinc C° » (États-Unis). C'est un four à résistance (*fig.* 143). Ses parois extérieures sont en briques réfractaires et le courant électrique arrive dans l'appareil à l'aide des bornes *a* et *b*, reliées aux blocs de graphite E et E'. Au-dessus de la sole est une couche plus ou moins épaisse de matière réfractaire (silice, argile, bauxite). C'est sur cette matière qu'on place la résistance *r* formée de coke et réunissant les deux blocs E, E'. Elle est entourée de minerai à traiter S additionné de 8 à 10 % de coke réducteur. On peut faire deux couches successives de minerai d'inégale richesse, mais elles doivent l'une et l'autre assurer une égale distribution de la chaleur dans le four ; elles communiquent du reste avec les deux bornes extrêmes E, E'. En *o* est l'ouverture d'évacuation des produits volatils (vapeurs de zinc) de la réaction.

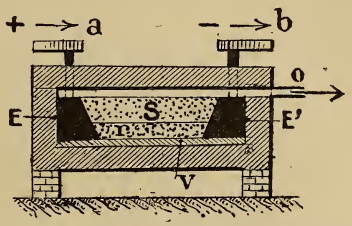


Fig. 143. — Four Johnson pour l'extraction du zinc (type à résistance).

Cet appareil a été remplacé beaucoup plus tard (1910) par un four à arc et résistance mieux étudié (*fig.* 144) et dans lequel le

chauffage est surtout obtenu par la résistance que la charge offre au passage du courant. Celui-ci arrive dans l'appareil à l'aide de deux électrodes verticales E mobiles et traversant la voûte du four ; l'autre électrode E′ est fixée à demeure dans la sole. Un condenseur spécial *m*, dont la température est maintenue à 850° environ, consiste en une colonne de coke maintenue incandescente par une dérivation de courant *e*,*e*′. La vapeur de zinc liquéfiée arrive dans une chambre V à murs traversés par des canaux *s* destinés à la maintenir à une température donnée. Le zinc métallique est recueilli en *t*.

Johnson a pu produire avec un four de ce genre de 25 kilowatts

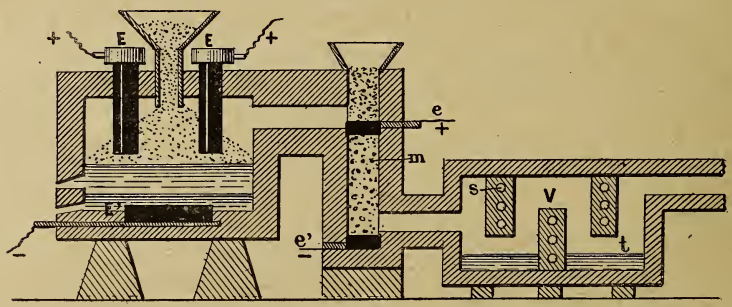


Fig. 144. — Four Johnson pour l'extraction du zinc (type à arc et résistance.

2 tonnes de métal fondu par cheval-an, avec un rendement en zinc de 75 %. Son procédé exige que le minerai contienne peu de gangue, que les sulfures soient grillés et les carbonates calcinés. Si les minerais contiennent du sulfure de plomb, celui-ci est réduit et peut être coulé à part, tandis que le fer et le cuivre forment une matte. Le zinc condensé liquide entraîne cependant toujours un peu de plomb ; on l'affine dans un second four électrique qui donne du métal à 99,9 % de zinc. La matte, qui peut contenir un peu d'argent, est aussi traitée à part.

Le four installé en 1913 à Hartford (Connecticut) peut traiter de 3 à 5 tonnes de minerai grillé par journée de 24 heures. C'est un four à arc et résistance avec électrode supérieure mobile et électrode-sole fixe en charbon. Il permet d'obtenir une scorie très fluide et facilite l'emploi de minerais riches en fer, condition

qui constitue un obstacle dans le procédé ordinaire; il en est de même de la richesse en chaux qui est utilisée ici au profit de la méthode. La température de fonctionnement du four varie entre 1.350° et 1.400° C. Alors que les fours ordinaires donnent des scories contenant au moins 5 % de zinc, on arrive à une teneur de 3 % par le four en question. Des différents chiffres comparatifs fournis par l'auteur, il résulte que l'emploi du four élecrique Johnson se traduit par une économie sur les procédés ordinaires de 20 francs environ par tonne de minerai traité.

Procédé Fulton. — Ce procédé, qui est tout récent (1918), utilise des briquettes ayant la composition suivante :

Minerai calciné	50 à 60 %
Coke	30 à 40
Coaltar	10 à 20

Toutes ces substances sont employées finement pulvérisées. Le mélange est d'abord porté à la température de fusion du coaltar qui fond et enrobe tous les grains de minerai; on le moule ensuite en briquettes cylindriques, sous une pression de 35 kgs-cm². Celles-ci sont ensuite chauffées graduellement jusqu'à carbonisation du goudron et prennent une structure favorisant la conductibilité. On les place dans un four à résistance, entre deux électrodes ; on échauffe d'abord le four par le moyen d'un courant faible, jusqu'à 700° à 800°, puis on augmente le courant assez rapidement.

La vapeur de zinc se dégage en remplissant l'atmosphère du four, passe entre les électrodes et à travers les ouvertures d'une grille et se rend dans le condenseur. La température de celui-ci est maintenue entre 500° et 600°, au moyen de résistances au charbon, la plus élevée de ces températures étant au sommet. La vapeur de zinc rencontre les tables de condensation et, grâce aux grandes surfaces offertes, se condense en un liquide qui se dépose au fond de l'appareil. L'oxyde de carbone dégagé dans la distillation des briquettes sort et brûle à l'entrée dans le fond du condenseur.

Four de Trollhättan. — Les fours essayés à Trollhättan (Suède) de 1911 à 1913, pour le compte du Syndicat « Norse Power and

Smelting », sont du type à résistance. Leur puissance est de 350 à 500 chevaux. Ce sont des fours verticaux rappelant le four Johnson de 1910 (*fig.* 143); ils possèdent une grosse électrode verticale passant à travers le toit et reliée à l'un des pôles du circuit extérieur; l'autre électrode est un charbon enfoncé dans la sole du four. Le minerai est généralement chargé à la partie supérieure; dans certains fours récents, l'ouverture de chargement est sur le côté. On en a même construit à alimentation continue. L'électrode verticale est en réalité formée de deux prismes de charbon réunis, mesurant $0^{m^2},218$ de section et 3 mètres de longueur; elle pèse 680 kilogrammes. La capacité de chaque four est de 3 tonnes environ et la fusion de 2.800 kilogrammes de minerai par 24 heures. A Trollhättan, le courant est amené à l'usine par un système triphasé à haute tension de 10.000 volts, puis transformé en monophasé à basse tension de 110 volts. Les transformateurs sont ouverts, refroidis par un courant d'air sous pression et placés un peu au-dessous du four.

Le procédé de fusion consiste à charger le minerai avec les additions de lit de fusion et de matières réductrices (anthracite ou coke). Le minerai renferme à la fois du zinc et du plomb. Les deux métaux sont volatilisés et se condensent, partie sous forme de métal et partie sous forme de poudre bleue et oxyde, contenant environ 54 % de zinc et 20 % de plomb. Cette poudre est alors mélangée avec du minerai cru et rechargée. On obtient ainsi une plus grande récupération du métal volatilisé à l'état de zinc pur. La première fusion peut donc être regardée comme un procédé de concentration destiné à produire un oxyde riche, qui, à son tour, est réduit à l'état métallique dans le traitement suivant. L'autre partie du plomb, qui contient un pourcentage assez élevé d'argent, est seulement réduite en métal dans le creuset; elle est enlevée avec la scorie. Il y a donc du plomb, du zinc et de l'argent dans la scorie et dans la matte.

La charge régulière consiste dans le mélange suivant :

Minerai grillé (Broken-Hill).....	100	kilogrammes
Poudre.....	200	—
Poussier de coke.....	25	—
Chaux.....	5	—

Pour chaque tonne de minerai fondu, on a à refondre 2 tonnes de poudre environ. Dans les essais, 4 fours marchaient avec le mélange minerai-poudre et 3 fours avec le minerai seul. Le premier traitement pour minerai seul est le suivant :

Minerai grillé (Broken-Hill)	300	kilogrammes
Calamine	10	—
Coke	75	—

La coulée était effectuée toutes les quatre heures pour le zinc et la poudre et toutes les huit heures pour la scorie, la matte et le plomb.

Pendant les 27 jours que durèrent les essais, les fours fondirent 518 tonnes de slimes rôties de Broken-Hill, 19 tonnes de calamine et 22^{t},5 de poudre bleue; ils permirent d'obtenir 160^{t},8 de zinc cru et 36 tonnes de poudre. La poudre produite par les différents fours était rechargée avec du minerai frais. Le métal obtenu contenait en moyenne 79 $^{0}/_{0}$ de zinc, 20 $^{0}/_{0}$ de plomb et 0,6 $^{0}/_{0}$ de fer. Le plomb sorti avec la scorie contient 141 onces d'argent par tonne. La quantité totale de métaux renfermée dans la charge était, en somme, de 204 tonnes de zinc, 128 tonues de plomb et 15,7 onces d'argent. Leur extraction donna 130^{t},46 de zinc, 94^{t},94 de plomb et 7,23 onces d'argent correspondant à des rendements respectifs de 64 $^{0}/_{0}$, 74 $^{0}/_{0}$ et 46 $^{0}/_{0}$. Si l'on comprend les métaux contenus dans la poudre, la récupération arrive à 73,4 $^{0}/_{0}$ pour le zinc, 79,3 $^{0}/_{0}$ pour le plomb et 49,5 $^{0}/_{0}$ pour l'argent.

La consommation d'électrodes, à Trollhättan, a été de 31^{kg},5 par 1.000 kilogrammes de minerai fondu. A Sarpsborg, elle a été de 40^{kg},57. La consommation de courant a été de 2.078 kilowatts par tonne de minerai fondu, le prix de la force motrice étant compté à raison de 37 fr. 80 par cheval-an, soit 51 fr. 55 par kilowatt-an.

Condensation des vapeurs de zinc. — La grande difficulté, au point de vue du rendement, est toujours la condensation des vapeurs de zinc. On a constaté que, lorsqu'on distille simplement du zinc métallique, il n'y a pas grande difficulté à condenser la vapeur sous forme de liquide. Mais quand cette vapeur provient de la réduction d'un oxyde de zinc, la difficulté est beaucoup plus

grande. Cela doit être attribué sans doute au fait que jusqu'ici on n'a pas su proportionner exactement les dimensions et la température du condenseur avec la grandeur des fours électriques employés. Ces derniers produisent une grande quantité de vapeur; il est donc probable que le volume, la longueur et la température des condenseurs doivent être en rapport avec ces nouvelles conditions. A Trollhättan, on est cependant arrivé à condenser parfois d'une façon satisfaisante : on a obtenu seulement 11 tonnes de poudre pour 112 tonnes de minerai de zinc et plomb, soit le dixième environ. Wecks prétend aussi avoir réussi à condenser intégralement des vapeurs de zinc provenant du trai-

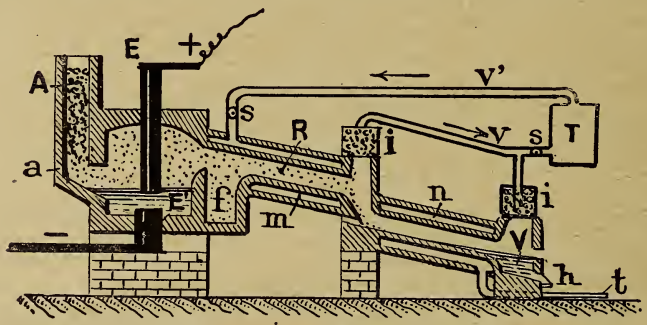


Fig. 145. — Four électrique à zinc de la « Metalforedling ».

tement d'écumes de zinc (four de la « General Electric C° », à New-York). Ce dernier résultat confirme ce qui précède au sujet de la distillation plus facile du zinc métallique que celle du zinc de minerai.

Dans le four de la Metalforedling, afin de réaliser une condensation satisfaisante, le courant des produits gazeux sortant de l'appareil est guidé dans des conduits inclinés R (*fig.* 145); ceux-ci sont de capacité telle que les vapeurs de zinc se séparent du mélange gazeux total et que, par suite, le dépôt du zinc à l'état de métal liquide est assuré; par contre, les gaz incondensables s'échappent par des cheminées d'appel *i* situées sur le parcours des conduits. Pour atténuer les fluctuations de pression à l'intérieur du four, les cheminées d'appel sont remplies d'une matière semi-obturatrice en morceaux.

Afin d'obtenir la température exacte, nécessaire à la condensation des vapeurs de zinc, les conduits R sont entourés de capacités *m* et *n* à température réglable. En effet, dans le passage du zinc de l'état de vapeurs à l'état liquide, toute sa chaleur de vaporisation est naturellement dégagée. Des quantités très importantes de chaleur sont aussi cédées par le refroidissement des gaz sortant du four à une température élevée lors de leur refroidissement à la température de condensation. Il importe donc de créer un équilibre dans les condenseurs par la graduation progressive de la température entre celle des conduits R et celle de l'extérieur. C'est dans ce but qu'ont été imaginés les capacités à température réglable *m* qui entourent R.

En outre, la séparation des vapeurs de zinc des autres produits gazeux sortant du four est rendue plus complète en donnant à la charge A introduite dans la cuve d'alimentation une hauteur déterminée ; elle joue ainsi le rôle de filtre, les vapeurs de zinc étant retenues dans les couches inférieures de A, en *a*, alors qu'au contraire les autres produits gazeux s'échappent. Le zinc condensé dans la région *a* revient dans le four. Les gaz se dirigent vers R après avoir rencontré sur leur passage une petite chambre *f* destinée à réduire leur vitesse [1] et à permettre aux particules poussiéreuses entraînées de se déposer. Ils sont alors presque exclusivement formés de vapeurs de zinc, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. En suivant le canal R, les vapeurs métalliques s'isolent, puis arrivent graduellement à se condenser ; le zinc liquide coule dans la fosse V d'où il est évacué par un trou de coulée *h*.

Les gaz (oxyde de carbone principalement) sortant des cheminées d'appel *i* sont amenés par la conduite *v* dans la chaudière T où ils sont brûlés. Les gaz d'échappement arrivent par la conduite *v'* dans la capacité *mn*, puis, finalement, par la conduite *t* à la cheminée d'échappement. Les soupapes *s* servent à régler la quantité de gaz admise et, par suite, la température des capacités *m*, *n*

[1] La condensation simultanée de quantités importantes de zinc, telles que les produisent les fours électriques à marche intense, est généralement regardée comme une des principales causes du faible rendement en *zinc métallique* de certains de ces appareils.

qui, en équilibrant la chaleur de R, jouent le principal rôle dans la condensation régulière des vapeurs de zinc et leur séparation des produits gazeux incondensables.

Quant au laitier qui s'accumule dans le four au voisinage de l'électrode E′, il est évacué régulièrement dans un récipient. Pour obtenir du zinc aussi pur que possible, exempt surtout de plomb, l'inventeur a ménagé au-dessous de la sole du four un réseau de canaux (non représentés sur la figure) qui communiquent avec des chambres dont on fait écouler de temps en temps le plomb : celui-ci s'accumule au fond du bain métallique et c'est de là qu'on l'évacue dans les chambres.

La formation de poussières volantes est due en grande partie, dans les fours électriques, à des marches trop intenses ; la masse métallique, portée rapidement à la température de réaction ou de réduction, se vaporise brusquement, d'où la présence de poussières mélangées aux vapeurs de zinc. Tharaldsen supprime cet inconvénient en introduisant la charge *au-dessous* d'un bain de scories ou au sein de ce dernier.

Les électrodes verticales du four, constituant un pôle, pénètrent dans le bain de scories qui repose directement sur la sole reliée électriquement au second pôle. Le niveau du bain est réglé de manière à demeurer à peu près constant. Pour amener la charge à l'endroit voulu, sous la scorie liquide, on se sert d'une vis sans fin lui donnant la force nécessaire pour pouvoir pénétrer dans l'appareil. La matière à traiter, étant au-dessous des scories liquides, ne peut être soulevée en tourbillons ni, par suite, être entraînée à l'état de poussières. Lorsque le minerai ne forme pas ou forme peu de scories, on l'additionne d'une quantité suffisante de ces dernières, broyées, ou de matières scorifiantes.

Pour éviter l'entrée de l'air, qui nuit sensiblement au rendement, Gin a envisagé l'emploi d'électrodes placées à l'intérieur du four, leur déplacement s'effectuant à l'aide de connexions mobiles et de contacts électriques. Comme réaction, il utilise celle de la chaux en fusion qui forme avec le soufre de la blende un sulfure de calcium très stable à température élevée. Elle est représentée par la formule suivante :

$$ZnS + CaO + C = Zn + CaS + CO.$$

Avec le silicate, on aurait la suivante :

$$SiO^3Zn^2 + CaO + 2C = 2Zn + SiO^3Ca + 2CO.$$

Les scories sont évacuées par un trou de scorie, tandis que les vapeurs de zinc, après avoir circulé dans une série de condenseurs, passent dans des chambres spéciales où on les recueille à l'état de zinc métallique fondu.

§ II. — DÉCOMPOSITION DU SULFURE DE ZINC PAR LE FER

Procédé et fours Côte et Pierron. — La condensation du zinc à l'état liquide est le point faible du procédé dit par grillage et réduction qu'emploient toutes les fonderies actuelles. En substituant le chauffage électrique, facilement réglable, au chauffage par la houille, qui l'est si difficilement dans les fours même les plus perfectionnés, on peut supprimer en partie cet inconvénient des vapeurs métalliques échappant à la condensation. Mais cette substitution n'est pas sans faire perdre son principal avantage au four électrique si l'on adopte le mode opératoire des procédés belges et silésiens, c'est-à-dire si l'on ouvre les cornues toutes les vingt-quatre heures pour les charger et les vider. La simplicité du four électrique et sa maniabilité imposent en quelque sorte au métallurgiste l'obligation de réduire la main-d'œuvre et les pertes de métal dues à ces manœuvres en rendant continue la marche de l'appareil qu'on doit charger et vider sans y faire rentrer d'air. Il suffit, à cet effet, de modifier la composition des charges de manière à les rendre fusibles et à les évacuer par coulées. C'est d'ailleurs ainsi qu'opèrent le plus grand nombre des expérimentateurs.

Malgré l'avantage de cette méthode, la condensation du zinc reste fort difficultueuse. Le four électrique, par le fait même de son mode d'action, peut, à égalité de contenance avec les fours à houille, traiter les mêmes quantités de minerai en beaucoup moins de temps. Aussi n'arrive-t-on que bien difficilement à proportionner les dimensions des condenseurs aux dégagements gazeux résultant de cette vive allure.

Mais une autre difficulté survient : dans les fours à houille, les vases de condensation sont maintenus à température convenable par le rayonnement de la paroi sur laquelle ils s'appuient ; dans un four électrique, le condenseur ne peut plus de la même façon recevoir un apport calorifique, et, pour le maintenir entre les étroites limites de température (500° à 700°) qui encadrent la liquéfaction des vapeurs de zinc, on a combiné de diverses manières sa construction avec celle du four proprement dit ; on est ainsi partiellement retombé dans le défaut d'indépendance thermique entre les différentes parties de l'appareil, si gênante dans les fours à houille.

Afin de rendre le réglage de la température du condenseur aussi indépendant que possible de la marche du four, Côte et Pierron emploient une colonne de charbon, en poudre comprimée entre deux électrodes dans un tube réfractaire disposé verticalement suivant l'axe de la chambre cylindrique de condensation. Une dérivation de courant chauffe, par effet Joule, ce conducteur électrique qui, par modification de longueur ou variation de résistivité, fournit plus ou moins de chaleur dans la région convenable au sein de la masse de vapeurs métalliques, suivant que le four a une allure moins vive ou plus vive.

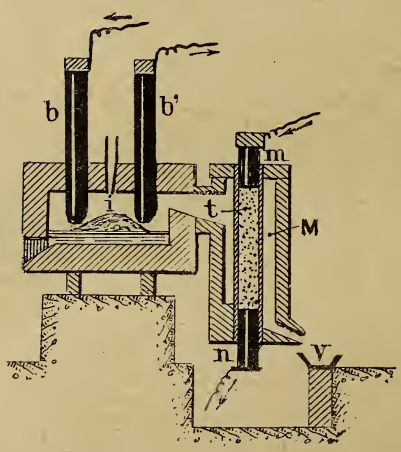


Fig. 146. — Four Côte et Pierron, à condenseur vertical, pour l'extracteur du zinc de la blende.

La figure 146 représente un four fonctionnant d'après ce principe. Il comporte un corps cylindrique réfractaire et des électrodes mobiles b, b'. Il est chauffé soit par l'arc, soit par la résistance de la matière fondue.

La charge, composée du minerai grillé, avec les réducteurs et fondants nécessaires, arrive par une trémie ; une vis sans fin l'introduit

ensuite dans le tube de chargement *i*. Le zinc se condense à l'état liquide dans l'espace annulaire du condenseur M. La température de ce dernier est réglée par chauffage électrique ; dans ce but, le tube *t* est enveloppé d'une matière réssistante placée entre les deux électrodes *m* et *n*. En réglant la position de ces dernières, on peut chauffer électriquement tout ou partie du condenseur. Le zinc fondu est recueilli dans le récipient V.

D'autre part, pour rendre plus uniforme le dégagement des vapeurs de zinc et de l'oxyde de carbone, on fait tomber le minerai, intimement mélangé au charbon réducteur et au fondant, dans un bain de silicates qui se renouvelle constamment et dans lequel s'opère la mise en liberté du zinc, l'introduction des charges ayant lieu par un distributeur mécanique à marche lente et continue.

Toutes les améliorations possibles dans cette voie ne suppriment cependant pas l'inconvénient capital de la méthode par grillage et réduction : la condensation du zinc dans un volumineux courant d'oxyde de carbone.

Principe du procédé. — Pour soustraire à cet inconvénient la distillation métallique, Côte et Pierron s'adressent à un procédé inédit, au point de vue pratique, dans cette métallurgie et qui ne peut y être introduit que par l'emploi des appareils électrothermiques : ils font réagir l'un sur l'autre le fer et la blende fondus; le fer s'unit au soufre du sulfure de zinc pour donner du sulfure de fer, et le zinc, mis en liberté, se dégage en vapeurs du lit de fusion comme il le ferait d'un bain de zinc porté à la température de volatilisation. Les vapeurs métalliques ne sont plus alors diluées dans un gaz susceptible de les entraîner hors des condenseurs.

La réaction qui a lieu est exprimée par la formule suivante :

$$ZnS + Fe = Zn + FeS.$$

Elle se produit quantitativement au four électrique, même à une température relativement basse pour cet appareil.

Le déplacement par le fer du zinc dans la blende est, dans quelques traités de chimie, cité comme problématiquement possible à une température très élevée, mais nulle part jusqu'à ces dernières années on a mentionné le moindre essai de métallurgie basé sur

cette réaction. Il est à présumer qu'on l'a tenue pour impraticable dans les fours à houille. En effet, pour mettre des vapeurs de zinc à l'abri des gaz du foyer, la blende et le fer doivent être fondus en vase clos; or, on ne voit pas de quels matériaux ces vases pourraient être faits : les argiles réfractaires, qui se prêtent aux moulages en minces parois, sont très rapidement corrodées par le sulfure de fer, témoins les tubes et les cornues des fours belges et silésiens qui se percent quand on y met des minerais contenant du fer et qu'un grillage insuffisant n'a pas débarrassés de tout leur soufre; d'autre part, les creusets en graphite qui pourraient résister à l'action du sulfure de fer, seraient vite brûlés par les gaz de combustion des fours. Enfin, il est probable qu'on ne pourrait pas atteindre la température voulue dans les fours à moufles.

Par l'emploi du four électrique, les inventeurs de la méthode en question ont trouvé le moyen d'en faire la base d'un procédé industriel. Cependant, si avantageuse soit-elle par l'amélioration qu'elle apporte à la condensation du zinc, la méthode n'est pas sans inconvénient à cet égard. Le minerai crû, même paraissant très sec, renferme toujours des traces d'humidité et sa gangue, souvent carbonatée plus ou moins, dégage son acide carbonique quand on la chauffe; en outre, un certain volume d'air est occlus dans les interstices de sa masse réduite en petits grains et cet air entre avec le minerai dans le four. Ces éléments, vapeur d'eau, gaz carbonique et air, en si faible quantité qu'ils existent individuellement, agissent avec énergie sur les vapeurs métalliques éminemment oxydables et, dès qu'elles ne sont plus soumises à la haute température du four, on les voit alors former ce qu'on appelle le *brouillard de zinc*. On peut dire que le phénomène est figuré par ce qui a lieu dans l'atmosphère quand l'humidité, en temps froid, donne naissance au brouillard.

Le brouillard de zinc, naissant à la sortie du four électrique, gêne incomparablement moins la condensation des vapeurs métallique que l'oxyde de carbone, mais, si l'on n'use pas d'un artifice pour le réduire, il fait déposer dans les condenseurs beaucoup de métal sous forme de poudre de zinc (connue dans le commerce sous le nom de *gris de zinc*); elle engorge les canaux de dégagement et paralyse le bon fonctionnement des appareils, puis constitue un sous-produit difficile à ramener à l'état de métal solide.

Fours industriels. — Le four breveté en 1904 par Côte et Pierron tourne cet inconvénient par son principe même. Le fer et la blende y sont fondus séparément dans deux creusets *abc* (*fig.* 147 à 149) où jaillissent des arcs électriques; puis, de ces creusets, les deux bains de fusion passent dans une chambre de réaction *f* où ils se mélangent, la masse étant maintenue fluide par un chauffage en résistance entre les électrodes *b* et *g*. Dans cette chambre de

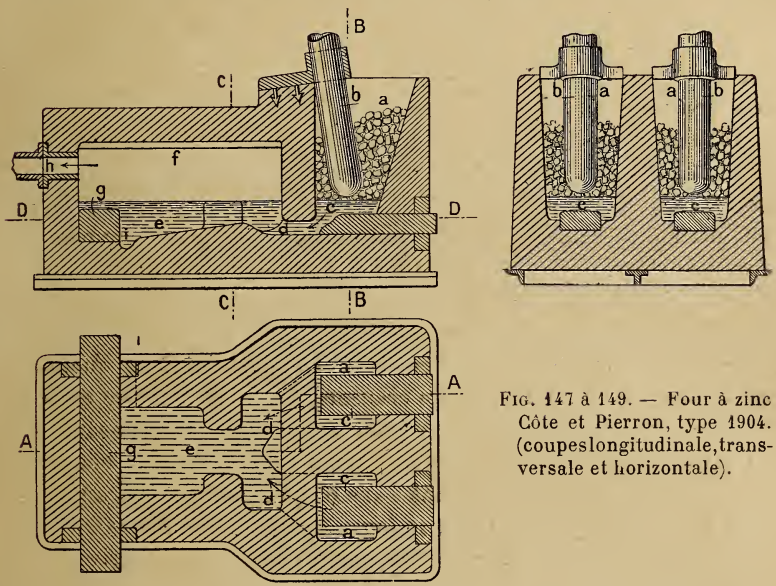


Fig. 147 à 149. — Four à zinc Côte et Pierron, type 1904. (coupes longitudinale, transversale et horizontale).

réaction, il ne pénètre ainsi ni vapeur d'eau, ni acide carbonique, ni air précédement expulsés dans les creusets de fusion; les vapeurs de zinc en sortent pour aller au condenseur communiquant avec elle, comme d'une cornue qui contiendrait un bain de métal pur.

Pour faire fonctionner le four, on commence par l'amorcer en répandant sur la sole *e*, entre les électrodes *c* et *g*, du coke pulvérise; on place la blende et le fer dans leurs creusets respectifs et on fait jaillir les arcs entre les électrodes *b* et *c*. Lorsqu'une quantité suffisante de matière fondue est arrivée dans les couloirs *d*, on ne fait plus passer le courant qu'entre *b* et *g*; le coke est porté

rapidement à l'incandescence et échauffe la sole sur laquelle les matières fondues peuvent alors couler.

Cet appareil est cependant un peu compliqué pour être d'un maniement aisé. Aussi les inventeurs l'ont-ils remplacé par un four dans lequel on fait fondre dans un creuset unique la blende et le fer préalablement mélangés; on réduit ensuit le brouillard de zinc en faisant traverser aux vapeurs métalliques un foyer de charbons incandescents qui est interposé entre l'orifice de dégagement du four et le condenseur. Ces charbons sont portés à l'incandescence en vase clos, sans intervention d'air, par deux électrodes qui y amènent une dérivation du courant électrique du four.

Dans ce cas où les vapeurs de zinc ne sont plus accompagnées d'un dégagement d'oxyde de carbone contribuant à maintenir le condenseur à température convenable par les calories qu'y laisse ce gaz au passage, il importe plus encore que précédemment de fournir un appoint calorifique suffisant aux appareils de condensation. Aussi le chauffage est-il combiné, dans les fours Côte et Pierron, avec le foyer réducteur du brouillard de zinc.

Les divers brevets en France et à l'étranger indiquent quelques exemples des combinaisons de creusets, foyers réducteurs et condenseurs que l'on peut réaliser pour l'application du procédé. En principe, l'une des électrodes qui amène le courant aux charbons réducteurs est disposée suivant l'axe de la chambre de condensation cylindrique et verticale; le foyer de réduction occupe la partie supérieure de cette chambre par où les vapeurs arrivent du four, et l'électrode en question est celle dont on peut régler l'appoint calorifique par effet Joule. En outre, les brevets indiquent certains dispositifs mécaniques pour l'introduction lente, régulière et continue des charges, ce qui a un effet très marqué sous le rapport de la simplification des difficultés de condensation. Les fours décrits sont évidemment disposés, soit pour recevoir à volonté du minerai grillé, afin d'en opérer la réduction par le carbone dans un bain de silicate, soit pour y traiter la blende crue par le fer.

Cette dernière méthode de traitement offre encore un autre avantage. Les minerais sulfurés de zinc qui sont exempts de plomb constituent l'exception; or, le plomb, s'il n'est pas éliminé des lits de fusion avant la volatilisation du zinc, passe en abondantes

proportions avec ce métal pendant sa distillation et il devient incommode de les séparer, une fois obtenus les lingots de métal, Le nouveau procédé électrométallurgique permet d'effectuer dans le four même un triage du zinc et du plomb, sinon complet, du moins assez satisfaisant. La méthode de travail suivante était tout indiquée.

Le plomb dans la blende est à l'état de sulfure PbS. Or, on sait qu'un vieux procédé métallurgique consiste à extraire le métal de ce sulfure en le chauffant avec du fer à la température du rouge orange; le plomb précipite et coule sur la sole inclinée du four.

Avec les blendes plombifères, on opèrera donc ainsi :

Le minerai, réduit à l'état de sable grossier, puis additionné de fer en grenailles ou en limailles et d'un fondant convenable, est introduit dans le four électrique où il est chauffé tout d'abord par le seul rayonnement des parois qui sont maintenues au rouge à la faveur des opérations qu'on va exposer ; le plomb qui précipite pendant cette première phase du traitement est alors évacué de l'appareil. Ensuite, on chauffe la charge au moyen du courant électrique rétabli dans le four ; le fer déplace le zinc qui, volatilisé, se rend au condenseur, ainsi à peu près débarrassé du plomb ; le sulfure de fer, au fur et à mesure du déplacement du zinc, vient former au fond du four une couche liquide recouverte de la masse pâteuse des laitiers. Un chauffage plus énergique fluidifie ces derniers en les épuisant du zinc qu'ils retenaient. A la fin de cette seconde phase du traitement, on débouche le trou de coulée pour évacuer le sulfure de fer et les laitiers du four dont les parois intérieures sont alors au rouge blanc. Puis on réintroduit une nouvelle charge qu'on traite de la même manière.

L'appareil qu'à la suite d'essais nombreux, Côte et Pierron ont breveté pour réaliser industriellement la méthode précédente, est représenté par la fig. 150, qui est une coupe verticale du four. Le creuset A, dont le fond se relève au centre en une protubérance *b*, sous l'électrode mobile C, est en graphite pisé dans une armature métallique en communication avec les barres d'amenée du courant de polarité opposée à celle des câbles aboutissant à l'électrode mobile. Une voûte D, en briques réfractaires, recouvre le creuset.

Les charges, formées de minerai, fer et fondant, sont introduites par des orifices *e* percés dans cette voûte et fermés en marche par des bouchons réfractaires. Les lits de fusion épuisés sont évacués par le trou de coulée *f*.

Les vapeurs de zinc, franchissant l'orifice *g*, se rendent par le large canal *h* au condenseur I formé d'une chambre verticale à

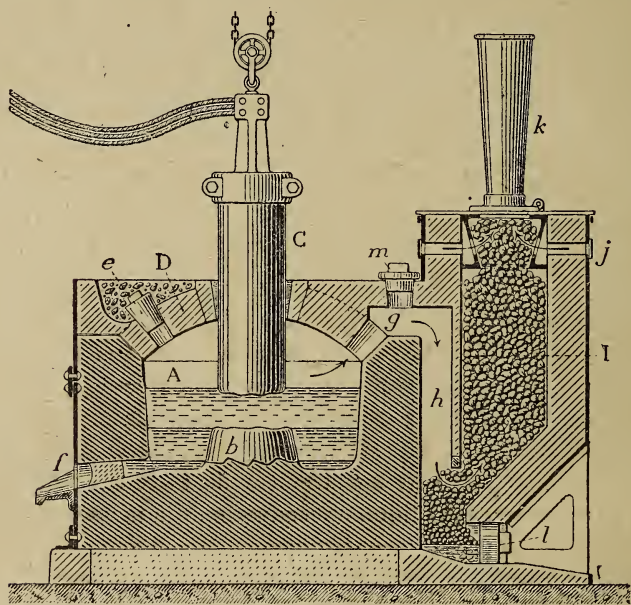


Fig. 150. — Four à zinc Côte et Pierron ; modèle à protubérance centrale (coupe longitudinale).

épaisses parois réfractaires remplie de charbons maintenus au rouge cerise. Des orifices d'appel d'air *j* à réglage et une cheminée *k*, à rabattement, permettent de porter au rouge vif par leur propre combustion les charbons dans le haut du condenseur. Au bas de cet appareil, une petite porte *l* sert, en même temps qu'à évacuer le zinc condensé, à faire couler les charbons de haut en bas. En réglant convenablement leur descente, on maintient ces charbons dans la plus grande hauteur de la chambre I, à la température qui est à la fois celle de la réduction du brouillard de zinc et de celle

de la condensation du métal. Une ouverture, fermée par le bouchon *m*, sert à dégager les canaux *g* et *h* en cas d'engorgement.

On remarquera que ce mode de chauffage du condenseur est plus simple que par le moyen d'une électrode auxiliaire; néanmoins, rien n'empêcherait de chauffer électriquement les charbons de la chambre I; le principe de l'appareil, qui sera mis en évidence plus loin, resterait absolument le même.

La marche du four est la suivante :

Les charges à fondre sont étalées sur la voûte D, où elles sèchent en attendant leur introduction. Quand une coulée du lit de fusion vient d'être faite, on amène l'électrode C au contact de la protubérance *b*, puis on débouche les orifices *e* et l'on pousse rapidement la charge dans le four en la remplaçant de suite sur la voûte par la charge suivante. On laisse l'électrode C dans la position qui vient d'être indiquée et l'on chauffe ainsi la charge sans la faire traverser par le courant. Le plomb précipite et sort par le trou de coulée laissé ouvert.

Pendant ce temps la porte *l* du condenseur est également ouverte et l'on fait glisser de haut en bas les charbons en I de manière à bien décrasser le condenseur et à le porter à la limite supérieure de l'intervalle des températures auxquelles se condense le zinc. Les matières volatilisées du lit de fusion, fer, silice et chaux, qui s'arrêtent sur les charbons au bas du canal *h*, sont automatiquement amenées hors du condenseur chaque fois qu'on ouvre la porte *l* pour vider le zinc et faire descendre les charbons; il est donc facile de remédier sans arrêt à un engorgement momentané, ce qui a une grande importance.

Quand on juge que tout le plomb que l'on peut éliminer par précipitation est sorti du four, on ferme le trou de coulée *f* et la porte *l* du condenseur, puis on relève progressivement l'électrode de manière à chauffer la charge d'abord en résistance et ensuite à arc. Le sulfure de fer, au fur et à mesure qu'il se forme, coule au fond du four et échappe à l'action thermique du courant qui ne le traverse plus, grâce à la protubérance *b*. Finalement, quand on chauffe à arc pour épuiser le lit de fusion du zinc qu'il retient, ce qui correspond à une fluidification convenable des laitiers pour la coulée, il se trouve que, seule, la couche formée par ces laitiers,

interposée entre l'électrode et la protubérance, reçoit l'action thermique du courant. De ce dispositif résultent une moindre volatilisation du fer, une meilleure conservation du creuset et une amélioration du rendement électrothermique.

Après épuisement du lit de fusion, on débouche le trou de coulée pour vider le four et la même série d'opérations se répète sur les charges suivantes.

Comme les vapeurs de zinc ont une tension croissant très vite avec la température et que leur chaleur spécifique est faible, il faut, à la sortie du creuset où elles sont à 1.200° ou 1.300°, mettre ces vapeurs en contact avec une surface de condensation aussi développée que possible ; sans cette précaution, les vapeurs de zinc, occupant un grand volume, traverseraient trop vite le condenseur pendant qu'elles sont à haute température pour pouvoir s'y liquéfier ; dès qu'elles se refroidissent, si elles ne rencontrent pas de très grandes surfaces à température convenable, la condensation a lieu alors sous forme de poudre de zinc. C'est pour satisfaire à ces conditions de surface, de volume et de température que, dans le four décrit, on emploie une chambre de condensation remplie de charbons au rouge. Les vapeurs de zinc la traversent de bas en haut. Au moment où elles passent du canal *h* dans la chambre I, elles sont encore très chaudes et portent d'elles-mêmes les charbons à la température de la réduction de l'oxyde qu'elles contiennent, mais qui reste inférieure à celle de la volatilisation ; au fur et à mesure qu'elles s'élèvent en I, elles se refroidissent en cédant leur chaleur aux charbons qui, de leur côté, apportent, par le mécanisme que l'on a vu, une quantité de calories suffisante pour empêcher un trop brusque refroidissement. Au contact de cette surface extrêmement développée la condensation a lieu progressivement. Les gouttelettes métalliques qui se forment alors ruissellent sur les charbons et forment d'autre part de nouvelles surfaces condensantes d'une grande activité que les vapeurs rencontrent dans leur marche ascensionnelle. Le métal liquéfié vient former une nappe derrière la porte *l*, d'où on le soutire de temps en temps.

L'oxyde de carbone résultant de la réduction du brouillard de zinc s'échappe de la cheminée *k* avec les gaz de la combustion des charbons à la partie supérieure du condenseur. Lorsqu'on voit sor-

tir par cette cheminée des fumées d'oxyde de zinc, on est prévenu d'une mauvaise condensation que l'on peut immédiatement corriger en agissant, soit sur le réglage du courant électrique dans le creuset, soit sur la vitesse de combustion et de glissement des charbons dans le condenseur.

Ce réglage de la marche du four pour obtenir une bonne condensation exige, ainsi que dans les fours belges et silésiens, des ouvriers exercés et attentifs ; mais ici, comme on opère sur un appareil incomparablement plus maniable que les fours à houille dans lesquels il faut du temps pour corriger un écart de température, on peut, avec beaucoup moins de peine et de pertes, réaliser une bonne marche continue.

On objectera que la dépense représentée par l'emploi du fer constitue pour ce procédé un désavantage économique sur la méthode par grillage et réduction. Mais il n'en est rien. En effet on met en œuvre 900 kilogrammes de fer par tonne de zinc à extraire ; le sulfure de fer produit contient 36 $^0/_0$ de soufre, alors que le minerai de zinc, même enrichi à 50 $^0/_0$ de métal, n'en renferme que 17 $^0/_0$; le grillage de ce sulfure de fer liquide à la sortie du four est donc beaucoup plus avantageux que celui du minerai, soit qu'on recueille, soit qu'on laisse perdre l'acide sulfureux ; la différence entre les frais de ces deux opérations compense en partie les frais de réduction, à l'état de fonte, du sulfure de fer grillé, l'autre partie de cette dépense étant compensée par le charbon réducteur que nécessite la méthode par grillage et réduction. Enfin la désulfuration du fer et son retour à l'état de fonte impure, mais propre au four à zinc, paraissent possibles à l'aide d'une opération simple et peu coûteuse dans des appareils métallurgiques bien connus.

Quand on ne veut pas régénérer le fer, on l'emploie sous forme de limailles ou tournures de fonte, déchets à peu près sans valeur des ateliers de constructions mécaniques, car les fondeurs ne peuvent s'en servir ; la vente du sulfure de fer récupère une bonne partie de cette dépense. Dans le cas où l'on traite des minerais bruts, à la teneur de 25 à 30 $^0/_0$, *non grillables*, il y a indiscutablement avantage à procéder ainsi.

Les premiers essais entrepris hors du laboratoire par Côte et Pierron eurent lieu en 1906, à Lyon, avec un four de 100 chevaux.

Ce four, représenté en coupe verticale par la fig. 151 et en vue extérieure par la pl. XII, se compose d'un creuset cylindrique A de 40 cm. de diamètre intérieur et de 45 cm. de hauteur, en briques de magnésie soigneusement jointoyées et fortement maintenues, assemblées dans une cuve en tôle de 1 mètre de diamètre sur $1^{m},10$ de haut. Au-dessus de la voûte, une trémie B reçoit les charges à introduire dans le four. Les électrodes sont disposées suivant l'axe vertical du four. L'électrode inférieure fixe est constituée par un charbon cylindrique, de 20 centimètres de diamètre, traversant le fond du creuset et le débordant de 10 centimètres à l'intérieur. L'électrode mobile *a*, plus petite, descend dans le four à travers l'ouverture par laquelle la trémie communique avec le creuset. Un clapet tronconique, en produit réfractaire armé, mobile le long de cette électrode et ayant son siège sur le bord inférieur de la trémie, ferme le four ; lorsque la charge à introduire dans le creuset recouvre ce clapet, tous les joints deviennent étanches aux vapeurs de zinc; en le soulevant un peu, on fait descendre dans le four la quantité de

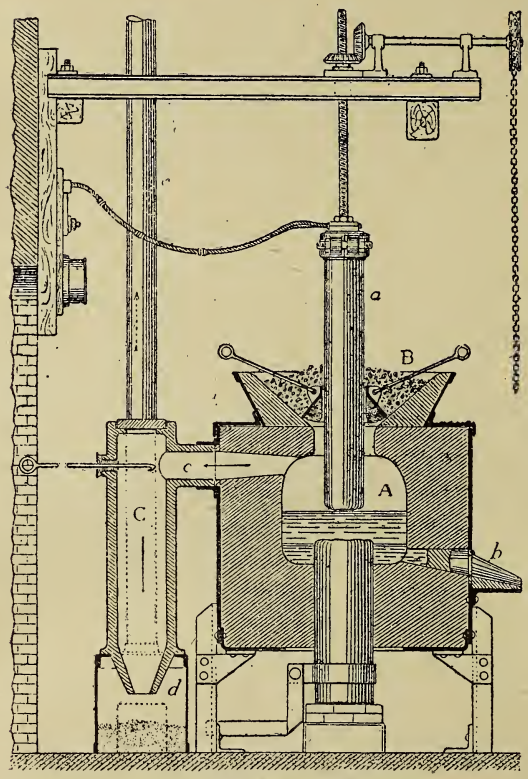


Fig. 151. — Four à zinc de 100 chevaux installé à Arudy (Hautes-Pyrénées) : coupe verticale.

matière voulue et sans le moindre dégagement de zinc par cet orifice de chargement maintenu ainsi toujours fermé.

Deux trous de coulée débouchent, l'un *b* au fond même du creuset et l'autre à 15 centimètres au-dessus du premier. De la voûte part un court canal *c* conduisant les vapeurs de zinc au condenseur C. A leur suite sont placés des tuyaux métalliques *d* où se dépose la poudre de zinc. Des dispositifs spéciaux permettent les dégorgements nécessaires sans créer de rentrées d'air dans l'appareil de condensation, évitant ainsi les explosions violentes dues à la poudre de zinc chaude en suspension dans un récipient où pénètre de l'air extérieur.

Les essais entrepris avec ce four n'avaient pas pour but immédiat de chercher à résoudre le problème de la condensation du zinc à l'état liquide, mais d'étudier d'abord les questions chimiques que met en jeu le nouveau procédé. Il s'agissait de savoir notamment si le déplacement du zinc par le fer avait lieu d'une manière satisfaisante avec des consommations d'énergie d'un ordre de grandeur acceptable industriellement; si les lits de fusion pouvaient être évacués du four sans un chauffage au delà de ce qui devait être suffisant pour leur épuisement; si enfin les pertes de métal, l'usure des électrodes et des parois du creuset n'annonceraient pas des éléments de prix de revient prohibitifs.

Dans ces premiers essais on a donc fait varier méthodiquement la teneur du minerai, la composition de sa gangue, les quantités de fer et de fondant, l'importance des charges pour des courants de voltages et ampèrages déterminés pendant des temps plus ou moins longs. La condensation du zinc sous forme métallique n'était ainsi qu'un but encore lointain.

Voici, à titre d'exemple, les résultats de l'un des essais de cette série de recherches.

Avec du minerai titrant 46 % de métal, à gangue siliceuse et ne contenant pas plus de 4 % de calcaire, réduit en grains de 5 à 10 millimètres, on fondait par heure des charges formées de :

Minerai	30 kilogrammes
Fer	13 —
Chaux	5 —
TOTAL	48 kilogrammes

Les charges se succédaient de quart d'heure en quart d'heure, par fraction de 12 kilogrammes et les coulées se faisaient toutes les heures, les bains étant très fluides.

La consommation d'énergie oscillait entre 1.100 et 1.200 ampères, sous un voltage allant de 30 volts, pendant les quelques minutes qui suivaient chaque introduction de charge dans le four, à 65 et 70 volts une fois le régime de fusion rétabli ; on a enregistré ainsi une dépense moyenne de courant égale à 68 kilowatts-heure.

La quantité de zinc retenue dans les laitiers représentait, au maximum, 3 $^0/_0$ du poids du métal contenu dans le minerai.

Par heure, la poudre de zinc et le métal condensés fournissaient un poids moyen de $13^{kg},7$. A certains moments le métal fut assez abondant.

On réfléchira que ce bien modeste creuset électrique débitait, *à l'heure*, la même quantité de vapeur de zinc que 15 à 20 cornues d'un four belge-silésien.

Après 36 heures de marche dans ces conditions, on constata une perte de poids de 7 kilogrammes à l'électrode mobile. Les briques magnésiennes du creuset, malgré les chauffages et refroidissements brusques dus aux interruptions, souvent assez longues imposées, tant par l'usine fournissant le courant que par des modifications au four, restaient à peu près 60 heures sans altération bien sensible au contact des lits de fusion.

En 1909, plusieurs fours furent installés à Arudy (Hautes-Pyrénées) dans une ancienne usine à carbure de calcium et non loin de mines de blende. En 1913, une installation plus puissante, employant le même procédé, a été effectuée à Ugine (Savoie). Elle est alimentée en énergie électrique par les usines de la Compagnie électrométallurgique Girod.

Le four Côte et Pierron qu'on emploie à Ugine a subi, d'après les résultats obtenus à Arudy, des modifications de détail ayant pour but de le rendre plus pratique et d'en augmenter le rendement. La figure 152 représente le four en coupe longitudinale.

Il s'agit ici d'un appareil susceptible d'utiliser 400 kilowatts. C'est toujours un four à arc et à résistance. La cuve A, cylindrique, est en pisé de pâtes d'électrodes, avec un diamètre inférieur de $1^m,20$,

un diamètre extérieur de $2^m,25$ et une profondeur de $1^m,10$. Elle constitue l'un des pôles du courant, qui lui arrive par les barres de cuivre *a* et par la forte carcasse en tôles rivées dans laquelle elle est bâtie. Cette cuve est recouverte d'une voûte formée d'un seul bloc isolé électriquement des parois conductrices, même à la température du rouge. L'autre pôle est constitué par une électrode cylindrique B mobile verticalement et ayant $0^m,50$ de dia-

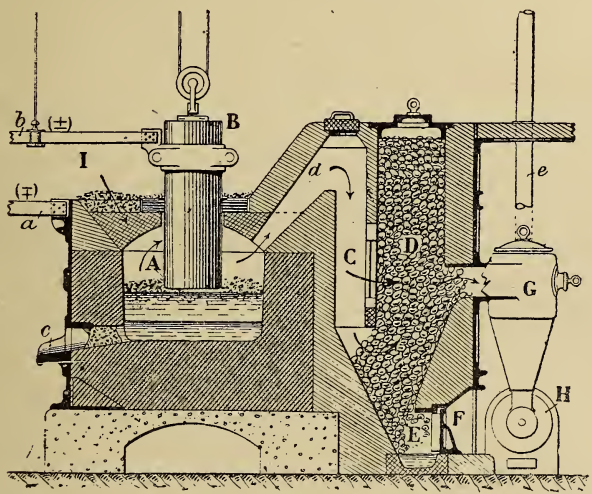


Fig. 152. — Four Côte et Pierron installé à Ugine (Savoie) : coupe longitudinale.

mètre et $2^m,25$ de long ; elle reçoit le courant par un collier en acier auquel aboutissent les lames de cuivre *b*. Le courant alternatif (50 périodes), sous une tension de 52 à 56 volts, provient d'un branchement à 20.000 volts, qui alimente le transformateur de 500 kilowatts installé à $1^m,30$ du four.

Grâce au dispositif de connexion des barres *a* et *b*, adopté pour relier le transformateur au four, on a une boucle d'induction excessivement réduite, et la carcasse métallique de la cuve A a pu être construite d'une seule pièce sans aucun joint de coupure magnétiqué : le facteur de puissance reste ainsi très voisin de l'unité.

L'étanchéité du joint de passage de l'électrode dans la voûte est assurée en permanence et d'une façon absolue par une couronne de briques mobiles d'un ajustage spécial.

Les charges de minerai sont étalées sur la voûte en attendant leur introduction. Au moment voulu, on les pousse rapidement, suivant la direction que représente la flèche I, par deux orifices symétriquement placés de chaque côté de l'électrode, l'un en avant, l'autre en arrière du plan de la figure.

Les laitiers et le sulfure de fer s'évacuent par le trou de coulée muni du bec *c*. Les vapeurs de zinc se dégagent par le canal *d* et suivent le trajet indiqué par les flèches.

Les minerais de blende bruts, préalablement desséchés par les chaleurs perdues, sont chargés dans le four avec les proportions voulues de fonte de fer en grenailles et de fondants ; ces derniers peuvent même être supprimés en traitant un mélange en proportions convenables de blendes à gangues de compositions différentes. Les charges se succèdent de deux en deux heures ou quelquefois un peu plus rapidement, et chacune d'elles comporte en moyenne 300 kilogrammes de minerai.

Pendant les premières minutes de la chauffe, l'air entraîné, le reste de l'humidité et enfin l'acide carbonique, sont successivement expulsés ; ces gaz, après avoir traversé le condenseur, s'échappent dans l'atmosphère. La fusion commençant aussitôt après, les vapeurs de zinc apparaissent. Une partie d'abord se liquéfie dans le compartiment C du condenseur, qui est maintenu à la température nécessaire par un réglage convenable de la marche du four. En même temps, se déposent de la silice, de la chaux, du fer, etc., volatilisés en A et entraînés par les vapeurs de zinc. Ces vapeurs traversent ensuite, dans le sens des flèches, une colonne de charbon en gros morceaux à la température du rouge et qui sont introduits froids et réchauffés en D. Il se produit ainsi une filtration des vapeurs, pendant laquelle elles se condensent en majeure partie. La portion non liquéfiée en C et en D pénètre dans un grand barillet G, où se forme de la poudre de zinc très pure et aussi peu oxydée que possible.

Le zinc fondu, provenant de C et de D, coule à travers les charbons et se rassemble au fond E du condenseur, où on le recueille.

De temps à autre, on retire par la porte F une petite partie du charbon, qui s'est encrassé par le fait de la filtration. Pendant cette extraction, l'air ne peut accéder aux espaces vides des appareils de condensation qu'en traversant les charbons au rouge qui transforment son oxygène en oxyde de carbone.

Tout est disposé pour que les diverses opérations : introduction ou extraction du charbon, du métal, de la poudre, dégorgements et ramonages des canaux et orifices de circulation des vapeurs, puissent se faire sans inconvénients en pleine marche.

Dans le barillet G, il se dépose une quantité de poudre de zinc relativement moins importante que dans les barillets des fours actuels de la métallurgie au charbon. Elle tombe automatiquement et directement, sans subir le contact de l'air, dans l'appareil indiqué en H, qui la fond au fur et à mesure; les gaz non condensables s'échappent dans l'atmosphère par un tuyau vertical débouchant à l'air libre.

La fusion de la poudre s'opère électriquement dans l'appareil H entre 430° et 450° C, en présence d'une petite quantité d'un fondant, très bon marché et d'ailleurs récupérable.

Quand on veut faire du *blanc de zinc* (v. p. 574), on substitue au barillet G, un appareil brûlant à l'air des vapeurs de zinc; le condenseur CD est réglé en allure plus chaude pour retenir moins de métal, et les vapeurs de zinc qui brûlent étant filtrées donnent alors un oxyde pur et blanc, qu'on recueille dans des chambres selon les procédés usuels.

La marche du type de four Côte et Pierron ainsi perfectionné a donné des résultats supérieurs à ceux des anciens fours de l'usine d'Arudy. La quantité de métal retenue dans le condenseur CD varie entre d'assez larges limites, qui dépendent pour beaucoup de l'expérience de la main-d'œuvre. La proportion qu'on extrait par la porte F atteint cependant assez facilement 67 à 75 %.

Résultats obtenus. — On jugera des résultats qu'on peut espérer dans une installation importante d'après l'exemple suivant, relatif à la fusion d'un wagon de minerai. En soixante-douze heures, on a fondu 9.560 kilogrammes de blende ayant la composition suivante :

Humidité	1,04 %
Zn	34,80
Pb	2,63
Fe^2O^3	10,86
SiO^2	12,48
S (total)	21,12
CO^3Ca	7,34
Al^2O^3	5,67
MgO	2,34
Divers (par différence)	1,72
TOTAL	100,00

A ce minerai, on a ajouté 2.970 kilogrammes de limaille et tournure de fer et 450 kilogrammes de fondant.

L'énergie électrique totale consommée aux bornes basse tension du transformateur a été, d'après le wattmètre enregistreur, de 16.285 kilowatts-heure.

On a retiré tant en E qu'en H, 2.810 kilogrammes de zinc fondu à 99,06 % et 538 kilogrammes de crasse à 34,72 % de zinc métallique. Ces crasses sont repassées en addition aux charges du four, lorsqu'on fond certains minerais plus pauvres et de gangue différente.

Le poids du sulfure de fer et des laitiers coulés ensemble a été de 9.730 kilogrammes et ces laitiers n'ont donné à l'analyse qu'une teneur en zinc de 1,85 %.

Le métal obtenu contient 0,07 % de fer, 0,81 % de plomb et 0,06 % d'impuretés diverses.

L'électrode a perdu 110 kilogrammes de son poids, ce qui correspond à une usure de moins de 12 kilogrammes par tonne de minerai.

Cet exemple est bien représentatif de la *marche moyenne* réalisée à Ugine. On voit que le four traite, par vingt-quatre heures, 3.200 kilogrammes de minerais crus et relativement pauvres, avec une consommation d'énergie électrique de 2.700 kilowatts-heure par tonne, soit 96 chevaux par tonne de minerai et par vingt-quatre heures.

D'après les chiffres précédents, la perte totale en zinc ressort à 11 % environ, en y comprenant celle qui se produit au cours de la récupération du métal contenu dans les crasses. Cette perte est encore de l'ordre de celle que l'on constate en moyenne dans le plus grand nombre des usines des types belges et silésiens ; mais

comme elle a subi une réduction ininterrompue depuis le début de la mise en marche de l'installation d'Ugine, on est fondé à croire qu'elle diminuera encore avec l'expérience de la main-d'œuvre dans la pratique industrielle.

Deux hommes suffisent au service de deux fours, même avec un outillage mécanique très rudimentaire, pour la préparation des charges, l'évacuation des laitiers, etc. D'autre part, l'entretien des appareils nécessite peu de frais; seuls le pisé et la voûte de la cuve A accusent une usure, mais qui est très peu apparente après un mois de service continu.

Au point de vue du meilleur pourcentage en zinc à adopter pour le minerai, on a constaté que le four électrique alimenté par un courant à 50 francs le cheval-an donne le même prix de revient que les fours belges, si l'on traite du minerai à 45 %. Avec du courant à bon marché, il fond, dans des conditions encore plus satisfaisantes, des minerais dont la teneur est inférieure à 45 %; il suffit, dans la plupart des cas, que la teneur soit comprise entre 30 et 35 %, comme la pratique l'a démontré. Or, l'enrichissement d'un minerai pauvre est difficile et onéreux si on le pousse jusqu'à 50 %, tandis qu'il est simple et peu coûteux si on l'arrête à 30 % ou 35 %.

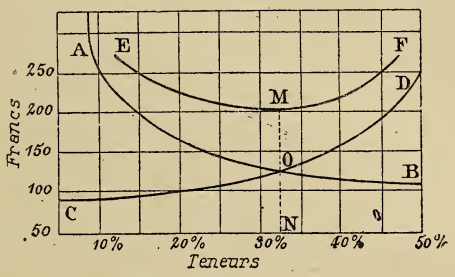


Fig. 153. — Courbes des prix d'enrichissement et de fusion des minerais de zinc au four électrique (d'après E.-F. Côte)

Le graphique ci-contre (*fig.* 153) indique nettement l'intérêt qu'il peut y avoir à suspendre l'enrichissement avant d'atteindre la teneur marchande. La courbe AB, qui représente la variation du prix de la fusion au four électrique par tonne de métal extrait, montre que les frais de fusion sont d'autant plus élevés que le minerais est plus pauvre.

La courbe CD, qui représente d'autre part le prix de revient de l'enrichissement rapporté à la tonne de métal contenu, montre que ces frais sont d'autant plus élevés que l'enrichissement est

poussé plus loin. Les deux courbes se coupent en un point O correspondant au point M de la courbe EF, qui représente la somme des frais des deux traitements : enrichissement et fusion ; le point M indique donc le prix minimum qui correspond à la teneur N comprise entre 30 % et 35 %. Dans chaque cas particulier, la teneur la plus avantageuse du minerai à fondre sera indiquée par ce graphique très simple à établir, principalement en fonction du prix de l'énergie électrique.

Des ateliers de préparation mécanique sommaire, coûtant 60.000 francs au plus, suffiront pour enrichir le minerai à la teneur qui convient au four électrique, et les mines n'auront plus à supporter les frais d'établissement de laveries perfectionnées.

Les minerais fondus comportent une proportion importante de blendes fluorées, assez pauvres en zinc, mais d'une teneur relativement élevée, en fluor (plus de 3 %). On sait que, même à 1 % de fluor, ces minerais sont inutilisables quand on emploie les procédés thermiques usuels, bien qu'ils constituent de puissants et nombreux gisements. Le four Côte et Pierron les emploie sans différence de traitement ni de résultat avec ceux qui viennent d'être décrits. Le four électrique réalise donc à ce point de vue un avantage dont beaucoup de mines apprécieront l'importance.

Ces résultats permettent d'établir le prix de revient ci-après des frais de fusion par tonne de minerai cru à une teneur comprise entre 34 % et 38 % Zn :

Énergie électrique : 2 300 ch-h. à 50 fr. le cheval-an	13,30
Amortissement et entretien des bâtiments des fours et de l'outillage	12 »
Électrodes : 12 kg. à 485 fr. la tonne, pièces mises en place	5,80
Fer réactif récupéré du sulfure de fer, l'opération étant partiellement payée par la vente du soufre	4,25
Main-d'œuvre (fours et service général de l'usine) 17 h. d'ouvrier à 0,45	7,65
Frais généraux : comptés à 100 000 fr. dans une usine fondant 20 000 t. par an	5 »
TOTAL	48,00

Il faut fondre 2.900 kilogrammes de minerai à 38 $^0/_0$ pour produire une tonne de métal. Les *frais de fusion*, amortissements compris, sont donc de :

$$48 \times 1\,900 = 140 \text{ fr. par tonne de métal.}$$

De ce qui précède, il ressort que ce procédé employant du cheval-an à 50 francs réalise un prix de revient de la tonne de zinc assez sensiblement inférieur à celui qu'on obtient dans les usines thermiques les plus modernes brûlant du combustible à 15 ou 18 francs la tonne. Le four électrique nécessite un nombre d'ouvriers moindre que les fours à cornues des fonderies belges, anglaises ou silésiennes ; ces ouvriers peuvent être rapidement formés dans n'importe quelle région. Enfin, les frais de premier établissement des fours électriques, à égale capacité de production, sont moins élevés que ceux à charbon.

Dans ces conditions, on pourra exploiter, avec des résultats rémunérateurs, même si les cours du zinc sont très bas, des mines jusque-là inexploitées, parce qu'on aurait dû payer 40 francs de transport pour expédier à Hambourg ou à Swansea leur minerai enrichi de 50 $^0/_0$, alors qu'on ne paiera plus que quelques francs pour livrer le même minerai à la teneur de 35 $^0/_0$ à la fonderie voisine. Il convient cependant d'ajouter que l'usine devra payer pour expédier son zinc sur les marchés de Londres, d'Anvers ou du Havre, des prix de transport supérieurs à ceux que paient les usines belges ou silésiennes ; toutefois, cette dépense sera compensée par l'abaissement du prix de revient du traitement métallurgique, dû au bon marché du courant électrique et au peu d'importance des frais de premier établissement.

En résumé, le traitement électrothermique de minerais de zinc présente les avantages suivants :

1° Possibilité d'établir des fonderies dans des régions dépourvues de combustible et très riches en minerai de zinc, avec frais de premier établissement incomparablement moindres que dans le cas des usines pourvues de fours à cornues ;

2° Réduction des pertes de métal qui, avec le four électrique au pied de la mine, n'atteignent pas la moitié de la valeur qu'elles peuvent représenter dans le cas des fours belges recevant des minerais à fort enrichissement ;

3° Main-d'œuvre simplifiée et pouvant se recruter parmi les paysans des régions montagneuses ;

4° Réduction considérable des frais de transport du minerai et facilité d'exploitation de nombreuses mines à faible teneur, puissantes, mais à peu près inexploitables dans l'état actuel de l'industrie du zinc.

Procédés et fours Peterson. — On utilise en principe la même réaction que dans le procédé Côte et Pierron, mais avec quelques modifications dans le traitement et le mode de condensation des vapeurs de zinc. En vue de récupérer les éléments métalliques joints au zinc dans le minerai (cuivre, plomb, argent), on cherche à effectuer la réaction à haute température en atmosphère réductrice, ces éléments se retrouvant à la partie inférieure du creuset sous forme de matte de cuivre ou d'alliages de plomb. La figure 154 représente le schéma du premier four expérimenté. La charge consiste, comme il a été dit, en un mélange de blende et de fer. L'appareil est alimenté par du courant continu et absorbe environ 4 kilowatts avec une intensité de 40 à 50 ampères. La fusion est complète au bout de 3 heures ; on obtient une matte renfermant de 1 à 2 % de zinc avec de petits globules de plomb, tandis que 95 % du zinc de la blende se condensent sous forme de métal à 99,8 % dans les canaux *c*. Le four possède une électrode verticale mobile E et une électrode fixe en fer F.

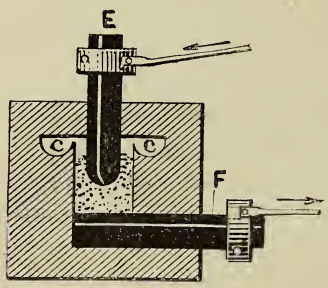


Fig. 154. — Four Peterson pour l'extraction du zinc (type à sole conductrice).

Cet appareil a été modifié par l'emploi d'un condenseur en forme de tube en fer de 25 millimètres de diamètre et 33 centimètres de longueur; il affleurait à l'intérieur du four et, après avoir traversé une de ses parois latérales, sortait à l'air libre. Ce dispositif permet de condenser du zinc au bout d'une heure de marche, temps nécessaire pour amener le tube à la température de condensation des vapeurs métalliques. L'expérience montre que, pour condenser

le zinc avec succès, il faut contrôler avec soin la température. L'emploi d'un long tube condenseur, froid à une extrémité et chaud à l'autre, permet de voir dans quelles limites varie la zone la plus favorable à la condensation.

En partant du four froid, ce condenseur donna de bons résultats pendant plus d'une heure d'opération; mais, quand il commence à devenir trop chaud, la zone de condensation se trouve considérablement réduite. Il convient donc de lui donner une surface suffisante. L'expérience montre en outre que le zinc ne doit pas être maintenu trop longtemps sous forme de vapeur avant d'être condensé.

D'après l'auteur du procédé, la méthode la plus économique pour traiter les concentrés de zinc semble être de les griller d'abord pour les transformer en oxyde, mais en laissant une quantité de soufre suffisante pour former une matte destinée à retenir les autres métaux. La réaction la plus satisfaisante à ce point de vue serait la suivante :

$$Fe^2O^3 + 3C + 2ZnS = 2Zn + 2FeS + 3CO.$$

La majeure partie du zinc de l'oxyde est réduite par le charbon, tandis que le zinc existant à l'état de sulfure est réduit par le fer mis en liberté lui-même par réduction du sesquioxyde de fer par le charbon.

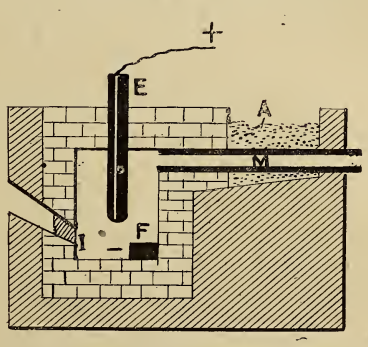


Fig. 155. — Four Peterson à condenseur horizontal.

Un autre dispositif (*fig.* 155) avec électrodes en graphite, l'une mobile E et l'autre fixe F ayant l'emplacement indiqué, fut essayé pour se rendre compte des changements amélioratifs que pouvait apporter un condenseur différent. Celui-ci, M, en argile, est entouré de poussière de charbon de bois A. L'emploi de pyromètres permet de se rendre compte que la condensation des vapeurs de zinc se produit entre 820° et 910° environ. Dans ce four, la charge arrive directement au fond de la chambre de fusion I. On introduit d'abord dans cette dernière des matières quelconques inertes de

manière à chauffer le condenseur M à la température nécessaire, puis on introduit le minerai et le mélange réducteur. L'opération est conduite de telle façon qu'il n'apparaisse que très peu de zinc dans les flammes brûlant à l'extrémité du condenseur. Après 12 heures de fonctionnement dans ces conditions, le métal recueilli représente 86,4 $^0/_0$ de la quantité de zinc introduite dans le four sous forme de minerai. La dépense d'énergie est de 4.000 kilowatts par tonne de concentré de zinc à 50 $^0/_0$.

En vue d'étendre ces essais à l'industrie, Peterson a construit un troisième four (*fig.* 156) à électrodes inclinées E, serrées contre les parois du four par des joints en amiante *f*. La charge, dans ce four, est réalisée à l'aide d'une trémie et d'un bouchon *m* fait d'un morceau d'électrode. La partie inférieure de la sole *s* est comblée avec des minerais de zinc siliceux. Les condenseurs *c* sont entourés de chambres à air *e* qui permettent de régler leur température. La scorie et la matte sont retirées du four par le trou de coulée *t*. Cet appareil a pu fonctionner normalement durant 30 jours avec cinq arrêts seulement. Le zinc condensé par ce système est remarquablement pur et titre de 99,3 à 99,8 $^0/_0$.

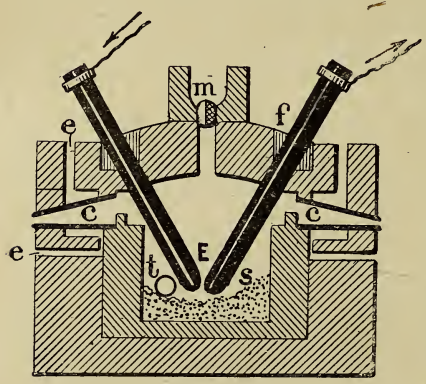


Fig. 156. — Four Peterson à arc et à électrodes inclinées.

La marche du four ne présente aucune irrégularité et permet de calculer toutes les 12 heures environ la scorie et la matte. Il ne présente d'autres inconvénients que ceux observés dans les fours ordinaires et sa détérioration est faible : il peut fonctionner plus de six mois sans nécessiter de grosses réparations et, d'après l'inventeur, on peut construire de puissantes unités avec emploi d'un plus grand nombre d'électrodes ; il n'y a aucune raison pour que l'on ne puisse arriver à faire fonctionner des fours de 25 à 30 tonnes aussi facilement que ceux d'une tonne.

Peterson a appliqué ces différents appareils au traitement des minerais zincifères de Montana qui, comme on le sait, renferment, outre une certaine quantité de plomb, des métaux précieux (or, argent) qu'on peut recueillir ensuite de la matte résiduelle. De là les modifications apportées successivement au premier four en vue d'obtenir un rendement satisfaisant. D'après ses recherches sur le travail du zinc au four électrique, la composition de la charge de fusion aurait une importance aussi grande que le four lui-même et on doit lui apporter plus de soins qu'il n'est habituellement nécessaire dans la pratique des fours ordinaires. Cette charge doit être calculée de telle sorte qu'il existe toujours dans le four une atmosphère nettement réductrice. La scorie formée doit être telle que les détériorations du revêtement du four soient réduites au minimum, tout en permettant l'obtention d'une température suffisamment élevée pour volatiliser le zinc. La matte doit être uniforme de composition, facile à couler, et en quantité suffisante pour permettre une bonne récupération du cuivre, de l'or et de l'argent. Il est important de faire attention à la proportion et à la nature du charbon de réduction, de façon à maintenir une atmosphère bien réductrice et à ce qu'en même temps le charbon soit complètement brûlé. S'il est en excès, il ne peut pas brûler dans un courant d'air comme dans un four ordinaire, et le seul oxygène qui puisse servir à l'oxyder est celui provenant des réactions qui s'effectuent dans la charge du four.

Les caractères physiques des matériaux employés sont aussi importants que leur nature chimique. Les constituants doivent être finement divisés, de façon à permettre un contact intime entre les différentes substances mises en présence. On obtient ainsi des résultats meilleurs et surtout plus économiques. Toutefois la charge ne doit pas être en poudre trop fine et les particules doivent avoir un poids suffisant pour que les vapeurs de zinc puissent les traverser sans les entraîner.

Il est en outre nécessaire que les matériaux soient absolument secs. La présence d'eau même en petite quantité est nuisible, car il y a oxydation de la vapeur de zinc par suite de la décomposition de l'eau et, ce qui est beaucoup plus grave, il y a formation instantanée de vapeurs et d'autres gaz qui viennent troubler la con-

densation du zinc en produisant des pertes de ce métal. On perd également aussi du zinc par le fait que la charge du four se trouve soufflée au dehors dans le condenseur.

Pour ces raisons, s'il n'est pas possible de mélanger la charge avec des produits chauds sortant du four de grillage pour les introduire immédiatement dans le four électrique, il convient de faire usage d'un four de chauffage préalable.

Quant aux scories, elles sont en rapport avec la constitution du revêtement du four qui dépend de la nature des concentrés de zinc ou des minerais à fondre. Si les concentrés sont riches en fer et pauvres en silice, il en résulte une scorie basique riche en fer; par suite, on devra employer un revêtement basique, par exemple en briques magnésiennes. Dans le cas contraire, on obtient des scories très siliceuses en utilisant un revêtement acide.

Le principe sur lequel repose l'élimination du zinc des scories consiste dans l'obtention de scories à haute température, de façon à ce qu'au moment de leur formation, la plus grande proportion possible de zinc soit déjà volatilisée. Dans les scories siliceuses, le haut pourcentage en silice est le principal facteur de contrôle. Dans les scories basiques, le pourcentage de charbon réducteur doit augmenter.

Dans les recherches effectuées, Peterson n'a pas éprouvé de difficultés à éliminer le zinc des scories, soit basiques, soit siliceuses; le degré d'élimination dépend de la quantité d'énergie consommée. Voici quelques analyses de scories montrant comment peut varier le degré d'élimination du zinc :

SCORIES	ZINC %	CUIVRE %	FER %	INSOLUBLE %	ARGENT (Onces)	OR (Onces)
N° 1.....	0,3	0,24	16,1	66,2	1,2	Traces
N° 2.	1,6	0,13	19,2	57,5	0,6	Traces
N° 3.....	5,5	0,47	22,9	45,5	4,1	0,01
N° 4.....	8,5	0,38	23,5	44,4	2,1	Traces

Dans le traitement des *minerais complexes*, le four électrique permet d'effectuer la récupération de l'or, de l'argent et du cuivre.

Nous avons vu qu'on réalise ce but en produisant une matte cuivreuse qui sert de collecteur à ces métaux comme le bouton de plomb dans les essais au creuset pour métaux précieux.

Dans les travaux récents, on a utilisé comme matte une substance consistant principalement en sulfure de fer, mais les résultats obtenus n'ont pas été très satisfaisants : la matte formée avait une composition très irrégulière variant du fer métallique au sulfure de fer. La quantité de matte formée était, elle aussi, irrégulière, et on vit qu'il était nécessaire d'ajouter du minerai de cuivre jusqu'à ce que la charge du four atteigne une teneur en cuivre d'environ 1 %. Les quantités de matte varient avec le pourcentage de soufre dans les minerais de zinc calcinés. Ces derniers ont été traités avec succès jusqu'à ne contenir que de 2 à 15 % de soufre. Les meilleurs résultats ont été obtenus entre 7 et 5 %.

Quant au charbon de réduction, c'est le coke qui donne les meilleurs résultats. Avec la houille, la condensation du zinc se fait mal, et il se dépose de fines particules de carbone dans les condenseurs. Ceci résulte sans doute de la décomposition des hydrocarbures gazeux.

Comme base pour la détermination de la quantité de réducteur, le mieux est de déterminer par l'analyse le pourcentage d'oxygène présent dans la charge et d'ajouter la quantité de coke suffisante pour transformer intégralement en oxyde de carbone tout l'oxygède. Pratiquement une opération d'essai est cependant nécessaire pour en déterminer la proportion exacte. L'emploi d'un excès de coke donne lieu à la formation de composés infusibles et on éprouve alors de grandes difficultés à couler. Le remède immédiat est d'ajouter de la charge sans carbone jusqu'à ce que tout l'excès de coke soit consumé. On détermine facilement ce moment par les caractères physiques de la scorie.

Le zinc obtenu se divise en 30 % de lingots prêts à vendre et 70 % restant sous forme d'un produit contenant 80 % de zinc à l'état de poudre bleue avec un peu d'oxyde de zinc. Le zinc produit au four électrique a une valeur de 4,3625 dollars par 100 livres, si le zinc en lingots se vend 5,50 dollars.

Dans les régions où les minerais de zinc sont abondants, et dans les cas où l'énergie hydro-électrique peut être amenée à proximité

des mines, le procédé Peterson présente des avantages incontestables. En outre, pour l'utilisation de l'oxyde, un débouché très intéressant s'accroît chaque jour pour les peintures. Les statistiques montrent qu'actuellement 16 % de la production totale du zinc sont vendus sous forme d'oxyde de zinc et qu'ils rapportent sous cette forme un dixième pour cent en plus que si on vendait le tout sous forme de lingots. Il n'y a, du reste, aucune difficulté à fabriquer de l'oxyde de zinc de bonne qualité pour la peinture au moyen du four électrique (v. p. 574). Les principaux accessoires nécessaires sont un magasin d'ensachage et un magasin d'expédition. Une petite quantité du produit pourra ainsi être vendue sous forme de poudre bleue à des prix à peu près égaux à ceux des lingots.

Four Thomson-Gerald. — Nous avons vu précédemment que la réaction entre le sulfure de zinc et le fer ne paraît complète qu'à une température très élevée. Imbert a reconnu toutefois qu'elle peut avoir lieu à une température relativement basse (1.000 à 1.100°) si l'on dissout la blende (6 parties) dans 1 partie d'un mélange de 1 d'oxyde de fer et 3 de sulfure de fer. Ce mélange forme un bain très fluide et la réacfion se produit facilement et complètement. Le zinc se dégage en partie à l'état de vapeur, comme dans le procédé ordinaire, mais reste aussi partiellement à l'état fondu. On obtient un laitier contenant toute la gangue de la blende et une matte de fer qui, grillée, peut être utilisée comme minerai de fer ; il s'élimine aisément du four par un trou de coulée.

Après plusieurs essais, Thomson et Gerald ont, en 1911, imaginé un four à résistance à voûte chauffante, semblable à celui décrit page 42 ; sa puissance était de 150 kilowatts ; il a fonctionné plusieurs mois à Hohenlohehütte (Haute-Silésie) et a donné des résultats satisfaisants. Un pareil four peut marcher sans interruption pendant deux mois.

Four Snyder. — Ce four, qui date de 1908, est surtout destiné au traitement des minerais de zinc et de plomb (blende plombifère ou galène zincifère). On en a installé récemment plusieurs unités à Nelson (Canada) pour le traitement des galènes zincifères (10 % Zn)

UNIVERSITY OF ILLINOIS
URBANA

de Slocan. Le minerai est d'abord réduit par grillage à 8 % environ de soufre, puis additionné de coke (ou charbon de bois) et d'un fondant (chaux ou fer) en proportions convenables pour donner une scorie se formant à température élevée [1]. Cette scorie est à haut pourcentage de chaux et de silice et ne retient que des quantités insignifiantes de zinc.

La charge est introduite dans le four (*fig.* 157 et 158), qui est à cuve et de forme rectangulaire, de manière à s'entasser autour de l'électrode verticale E. La partie inférieure du creuset est remplie de plomb fondu *i* qui constitue la seconde électrode du four; dans ce but, un conducteur E′ plonge dans ce métal et, d'autre part, est relié à la seconde borne du circuit électrique. La zone de chaleur maximum se trouve dans le voisinage de l'extrémité inférieure de l'électrode E. C'est en ce point que s'effectue la réduction du minerai. Le plomb isolé s'écoule dans le creuset, d'où on le retire de temps en temps, tandis que la scorie demeurée fluide autour

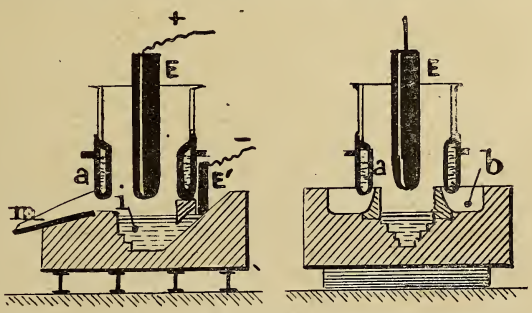


Fig. 157 et 158. — Four Snyder (coupes verticales : longitudinale et transversale).

[1] Le minerai de Slocan renferme généralement en quantité suffisante les éléments nécessaires à la formation d'une scorie fusible, c'est-à-dire la chaux, le fer et la silice. Toutefois, la productiou d'une bonne scorie étant essentielle, il convient de veiller à ce que la teneur en fer soit au moins égale à la moitié de la teneur en silice. Il est très souvent facile de satisfaire à cette condition si on traite des blendes grillées, la blende étant presque toujours mélangée et même combinée au sulfure de fer ; il suffit alors de ne pas pousser très loin l'enrichissement mécanique, assez difficile d'ailleurs dans ce cas. On peut également traiter des minerais riches en chaux, pourvu qu'à celle-ci corresponde une quantité de silice suffisante pour la faire passer tout entière dans la scorie. Ces conditions peuvent être réalisées en mélangeant les minerais grillés de diverses origines ou en ajoutant au lit de fusion les fondants qui manquent. Ces avantages se traduisent souvent par la suppression des pénalités qui frappent les minerais de zinc à teneur trop élevée en plomb ou en chaux et par la possibilité de vendre des minerais de plomb très zincifères qui, autrefois, étaient refusés par les métallurgistes.

UNIVERSITY OF ILLINOIS
URBANA

de E se solidifie peu à peu autour des canaux *a* à refroidissement d'eau intérieur ; elle forme donc pour ces canaux une sorte de brasque. Quant à l'oxyde de carbone dégagé, il s'échappe à travers le minerai, vers le haut de l'appareil où on peut le brûler. Les conditions sont d'ailleurs telles que ce dégagement gazeux ne peut se faire que dans une certaine mesure ; par suite, une pression relativement élevée règne à l'intérieur de la masse de minerai.

Le zinc peut ainsi se condenser sur les parois externes des canaux *a* au-dessous desquels il s'écoule à l'aide des décharges *b*, puis par le trou d'évacuation *m*. La vapeur de zinc qui tend à s'échapper avec l'oxyde de carbone se condense à l'état de poussière dans la masse du minerai en raison de sa température plus basse qu'à l'extrémité inférieure de l'électrode E. Mais elle se vaporise à nouveau à un certain moment. La quantité de gaz augmentant de plus en plus, il se produit un moment où sa teneur en zinc est suffisante pour que le métal se condense à la base de *a*, puis coule dans les décharges *b*.

A la suite d'essais méthodiquement suivis à l'aide de minerais de zinc provenant de la Colombie anglaise, l'auteur a été amené à comparer les frais de traitement dans le cas de deux usines produisant 25.000 tonnes de zinc par an. Il les suppose placées dans des conditions économiques semblables dans la région des charbonnages de l'Illinois (États-Unis), mais se servant, l'une de cornues de distillation et l'autre d'un four électrique.

En supposant les frais de premier établissement de deux millions environ dans le premier cas, on trouve une différence insensible avec l'emploi de l'énergie électrique dans le second cas. Les frais de traitement dans une usine à cornues modernes sont de 20 francs environ par tonne de minerai cru ; ils peuvent être abaissés à 15 francs dans une fonderie électrique par suite des dimensions plus restreintes des appareils et de leur moindre éloignement les uns des autres. Dans le four électrique, il est facile de ne pousser le grillage que jusqu'à une teneur de 6 $^0/_0$ de soufre : les résultats sont aussi satisfaisants qu'avec 1 $^0/_0$ et les cornues de distillation. Avec le four à récupération, on consomme par tonne de minerai cru de 2.000 à 2.500 tonnes de charbon dont 300 kilogrammes sont employés pour le grillage. Avec le four électrique, le traite-

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

ment d'une tonne de minerai cru nécessite 1.200 chevaux-heure, ce qui correspond à 900 kilogrammes de charbon ; le grillage exige 150 kilogrammes, soit un total de 1.050 kilogrammes de charbon ou la moitié du chiffre précédent ; d'où économie d'une tonne de combustible par tonne de minerai cru.

Dans une usine à cornues, on compte 400 kilogrammes de réduction par tonne de minerai cru. Le four électrique ne nécessite que 100 kilogrammes. Dans ce dernier, la réduction est facilitée par la présence du fer. L'inventeur estime qu'avec un minerai à 50 % de zinc, exempt de chaux, on devra ajouter 8 % de fer. Si le minerai contient du plomb, on peut l'en extraire, d'où la possibilité d'une concentration mécanique plus grossière. Avec des concentrés à 3 % de plomb, on peut obtenir, à la fin de l'opération, 2,5 % de ce métal.

En résumé, Snyder estime que l'emploi de la méthode électrothermique appliquée d'aprés son procédé permet de réaliser une économie totale de 50 francs environ par tonne de minerai cru.

D'après les résultats actuels, il semble que le succès du traitement électrothermique des minerais de zinc est lié plus à la façon de conduire le four électrique à zinc qu'à la recherche où à la découverte de procédés nouveaux de fabrication. Il est probable que cet appareil a un caractère assez général, comme est le four soufflé pour le minerai de plomb. Quand on aura soigneusement étudié la façon d'en conduire un pratiquement, on pourra vraisemblablement en tirer un parti économique, et le même appareil pourra être appliqué alors pour des méthodes de traitement différentes sans grandes variations dans les rendements obtenus.

§ III. — OPÉRATIONS DIVERSES

Traitement des déchets de zinc commercial impur. — Il est facile d'obtenir par condensation, dans le four électrique, du zinc à peu près pur en partant de déchets tout-venant de ce métal. Voici, en effet, la composition de déchets ainsi traités :

Plomb	2 %
Fer	6,5
Zinc	85,5
Non dosés	6,0

Après fusion et volatilisation au four électrique, le métal avait la composition suivante :

Plomb	0,666
Cadmium	0,105
Fer	0,024
Zinc	99,205

Ces chiffres montrent que le four électrique convient très bien au traitement de déchets contenant en quantité notable du plomb, du fer, etc. Il permet de rivaliser avantageusement avec la méthode des cornues, généralement employée. Pour cet usage, les cornues sont du reste d'une capacité trop petite, les plus grandes contenant au maximum 500 kilogrammes de métal ; elles sont de plus très coûteuses et grèvent le prix de revient de 25 à 40 francs à la tonne et même davantage si leur entretien n'est pas soigné ; enfin, elles ne permettent pas de traiter les déchets de zinc trop impurs. Le four électrique à arc ou à incandescence est beaucoup plus économique, opère rapidement, et contrairement à ce qu'on pense généralement, permet d'obtenir le zinc à l'état métallique avec une très faible perte sous forme de poudre bleue (mélange de Zn et ZnO).

Les vieux aluminiums ou les alliages de ce métal et de zinc peuvent également être traités par voie électrothermique par suite de l'inégale volatilité des deux métaux. On élève lentement la température entre 950 et 1.200°, puis on la maintient pendant deux heures environ à 1.200°. Le zinc distille et, dans l'aluminium restant, c'est à peine si l'on peut déceler la présence du zinc en utilisant ses réactifs les plus sensibles. Au lieu de s'arrêter à 1.200°, on peut chauffer jusqu'à 1.300 ou 1.400°. La durée de l'opération est notablement diminuée.

Dépôts électrothermiques de zinc (électroshérardisation). — Les fils de fer et d'acier sont généralement galvanisés en leur faisant traverser successivement : un four à recuire tubulaire de grande longueur ; une solution décapante d'acide chlorhydrique ; du chlorure de zinc ou une mixture de sel ammoniac et de glycérine ; un bain de zinc fondu à la température de 500° environ ; des frotteurs formés de bourrelets d'amiante serrés par des vis verticales. Le fil revient à travers de l'eau jusqu'à un cadre récepteur.

Ce procédé a plusieurs inconvénients : 1° le recuit est imparfait; 2° le bain acide produit une absorption d'hydrogène qui durcit la surface et amène ensuite des corrosions en empêchant l'adhérence ou la combinaison du zinc et du fer; 3° le fondant entraîne la formation de poches entre le zinc et le fer, emprisonnant ainsi des traces de chlorure qui facilitent la corrosion ; le passage aux frotteurs détruit ces poches et laisse des surfaces où l'enduit n'est plus adhérent; 5° enfin le zinc déposé est plus ou moins chargé de fer et, par suite, s'écaille plus facilement ; il est moins résistant à l'humidité et aux agents destructeurs.

Le procédé électrothermique Sang, qui date de 1909 et auquel son auteur a donné le nom d'*électrocémentation* ou d'*électroshérardisation*, a son originalité dans l'emploi de l'électricité pour chauffer le fil à galvaniser. Le four utilisé pour cette application est en fer recouvert intérieurement de matériaux réfractaires. On le remplit par le haut d'un mélange de charbon broyé et d'oxyde de zinc. Le fil, enroulé primitivement sur des bobines, quitte ces dernières et passe sur des galets de contact en laiton; il y a autant de galets que de bobines, c'est-à-dire que de fils pouvant être traités à la fois. Une fois galvanisés, les fils s'enroulent sur des bobines réceptrices ; ils sont au nombre de 35 environ, en lignes parallèles, et leur marche s'effectue à raison de 30 mètres à la minute.

Pendant le fonctionnement du four, les phases de l'opération sont les suivantes :

Par le passage du courant, le fil est rapidement porté au rouge cerise ; à cette température, les matières grasses pouvant le recouvrir sont volatilisées, les battitures ou la rouille réduites par le charbon et les gaz occlus se dégagent. En même temps l'oxyde de zinc réduit pénètre sous forme de vapeur de zinc dans les pores du métal dilatés par la chaleur, et quand la température baisse, le zinc se condense à sa surface. En revenant lentement à sa température initiale en sortant du four, le fil est complètement recuit et l'enduit a la couleur de l'argent électrolytique fraîchement déposé. Ses qualités tiennent surtout à l'alliage fer-zinc formé pendant cette opération ; on sait en effet que le fer qui a absorbé de très faibles quantités de zinc résiste à la corrosion et à l'action d'une solution d'acide chlorhydrique.

Le mélange d'oxyde de zinc et de charbon finement divisé n'est pas conducteur ; il convient donc de laisser la chaleur s'emmagasiner dans le four jusqu'à ce que celui-ci ait une température constante, voisine du point de réduction de l'oxyde. On peut ensuite mettre le fil en marche. L'avantage de l'oxyde de zinc sur la poussière de zinc est de ne pas nécessiter un four imperméable à l'air; sa réduction donne un revêtement de zinc métallique pur distillé qui s'allie complètement avec les couches sous-jacentes de fer.

Usages industriels du zinc. — Il est inutile de rappeler ici tous les usages industriels du zinc. Il entre dans la fabrication de beaucoup d'alliages, et sert à l'état pur dans un grand nombre d'applications (couvertures, baignoires, etc.). On a aussi récemment proposé et essayé son emploi comme conducteur électrique, concurremment au cuivre, à l'aluminium et au fer. Il est deux fois plus conducteur que le fer, plus souple que lui, non magnétique et ne se détruit pas par la rouille. Nous donnons ci-dessous les caractéristiques électriques comparées de ces quatre métaux :

	Résistivité à 20° C en microhms par millimètre carré.	Conductibilité par rapport au cuivre.	Coefficient de température.
	—	—	—
Cuivre	0,0178	100	0,004
Aluminium	0,0306	58,4	0,003
Zinc	*0,0625*	*28,5*	*0,0039*
Fer	0,1430	12,5	0,0057

Un inconvénient du zinc est son peu de résistance à l'action simultanée de l'air, des hautes températures et de la vapeur d'eau; de plus, les soudures sont assez délicates et, à froid, son manque de ténacité relatif l'empêche de se courber aisément.

En somme, pour son emploi en électricité, il convient : 1° d'utiliser des câbles de 16 millimètres carrés au minimum ; 2° de renoncer aux canalisations aériennes pour lesquelles l'aluminium est tout indiqué; 3° de ne pas dépasser 100° lors du pliage des barres de tableaux; 4° de protéger ces dernières de l'humidité par un vernis.

CHAPITRE V

ÉLECTROMÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM

§ I. — FABRICATION

Principe du procédé industriel. — Il consiste dans l'électrolyse de l'alumine, Al^2O^3, dissoute dans un bain de cryolithe en fusion. Cette électrolyse s'effectue dans un four électrique revêtu intérieurement de charbon communiquant avec le pôle négatif d'une source d'énergie électrique ; des électrodes de charbon, mobiles verticalement, plongent dans le mélange liquide et communiquent avec le pôle positif de la source d'énergie. La chaleur nécessaire pour fondre et maintenir en fusion les substances introduites dans le four est fournie par le courant lui-même sans chauffage extérieur.

L'aluminium a son origine dans l'alumine par scission de la molécule. Le métal, mis en liberté à l'électrode négative, se rassemble au fond de la cuve, tandis que l'oxygène, libéré à l'électrode positive, brûle le carbone de cette dernière et forme de l'oxyde de carbone; ce gaz se consume aussitôt au contact de l'air, de sorte que sa transformation en acide carbonique est complète. On aurait la réaction suivante :

$$2Al^2O^3 + 3C = 4Al + 3CO^2.$$

Cependant, en pratique, la réaction est un peu plus complexe et est en rapport avec le pourcentage des matières introduites dans le four. C'est ainsi que lorsque la teneur du bain en alumine descend au-dessous d'un certain chiffre, la cryolithe, fluorure double

d'aluminium et de sodium ($F^6Al^2 + 6FNa$), s'électrolyse à son tour partiellement : à l'anode, on observe un dégagement de gaz fluorés et, à la cathode, il peut se dégager du sodium dont la présence nuit beaucoup aux qualités de l'aluminium.

Pour supprimer toute action secondaire, on doit donc veiller à la constance de la composition du bain. On compense les pertes en ajoutant, à intervalles de temps suffisamment rapprochés, de l'alumine et, au besoin, de la cryolithe. En outre, la pratique a montré que l'emploi de certains fondants (fluorure de calcium, fluorure d'aluminium, chlorure de sodium) est essentiel. Ce sont ces fondants, dont la nature et la proportion varient suivant les usines, qui différencient surtout les modes d'obtention de l'aluminium des diverses Sociétés s'occupant de cette industrie.

L'opération comprend deux phases principales : le *traitement du minerai*, pour l'extraction de l'alumine qu'il est nécessaire d'obtenir dans le plus parfait état de pureté possible, et la *préparation de l'aluminium*.

Matières premières. — Les matières premières essentielles à la production de l'aluminium dans le four électrique sont : la *bauxite* d'où est extraite l'*alumine ;* la *cryolithe* et les divers *fondants* employés au cours de l'opération ; les *électrodes de charbon*, dont l'usure est relativement élevée.

Bauxite et Alumine. — La *bauxite* est un hydrate d'alumine impur correspondant à la formule $(Al,Fe)^2H^4O^5$. En France on la rencontre surtout dans les départements du Var, des Bouches-du-Rhône, de l'Hérault, de l'Ariège et du Gard. Il en existe aussi des gisements plus ou moins importants dans la Géorgie et l'Arkansas. Elle renferme environ 60 % d'alumine Al^2O^3, bien qu'elle en contienne parfois jusqu'à 80 %, de 2 à 10 % de silice SiO^2, de 10 à 25 % de sesquioxyde de fer Fe^2O^3, plus 10 à 15 % d'eau et de 1 à 2 % d'acide titanique.

Les bauxites se subdivisent en *bauxites blanches*, dans lesquelles l'impureté prédominante est la silice, et en *bauxites rouges*, qui contiennent une assez forte proportion de sesquioxyde de fer. Les premières sont difficiles à purifier ; aussi utilise-t-on généralement

les bauxites rouges, malgré leur pourcentage élevé de Fe^2O^3. Dans cette fabrication, on admet couramment jusqu'à 16 à 17 % de sesquioxyde de fer, quelques usines traitant même des bauxites à 25 % de ce composé. La teneur en alumine ne doit pas s'abaisser au-dessous de 57 % ni celle en silice être supérieure à 3 %. Pour arriver aux proportions voulues, on procède par mélange de minerais riches et de minerais impurs.

Nous donnons ci-dessous l'analyse d'un échantillon de bauxite provenant du Comté de Wilkinson, en Géorgie :

Silice	9,38 %
Alumine	57,58
Sesquioxyde de fer	0,96
Acide titanique	2,76
Eau	29,47

La purification de la bauxite en vue d'obtenir l'alumine pure est une opération importante et délicate, d'autant plus que l'alumine possède des propriétés chimiques assez particulières : c'est un oxyde indifférent s'unissant aussi bien aux acides pour former des sels d'aluminium qu'aux bases fortes pour donner naissance à des aluminates. Soit hydratée soit anhydre, elle est insoluble dans l'eau. Elle fond à la température du four électrique et se transforme en une masse dure, sorte de corindon artificiel, presque inattaquable par les bases et les acides usuels.

Il existe différents procédés de traitement de la bauxite par voie sèche ou par voie humide. Dans le *procédé Peniakoff*, exploité actuellement par plusieurs usines, on prépare de l'aluminate de soude à partir de la bauxite et du chlorure de sodium. On réduit, soit par le charbon, soit par le sulfure de fer, un mélange de bauxite et de sulfate de soude ; la réaction s'opère à 1200° dans un four tournant. Dans les deux cas, il se dégage du gaz sulfureux qui, mélangé au sortir du four avec de l'air et de la vapeur d'eau, puis dirigé sur du chlorure de sodium, transforme celui-ci en sulfate de soude avec formation d'acide chlorhydrique : ce dernier est conservé à part pour être livré au commerce, tandis que le sulfate sert à purifier de nouvelles quantités de bauxite.

Le produit extrait du four est lessivé pour en extraire l'aluminate de soude ; la solution, filtrée, est traitée par un courant d'acide

carbonique qui en précipite de l'alumine très dense. La silice entraînée est éliminée par une chauffe en autoclave.

Dans le *procédé Bayer*, qui est celui le plus universellement employé pour l'obtention de l'alumine pure, on a recours à la voie humide. La bauxite, grillée à 700° après concassage, est soumise à l'action d'une solution de soude (densité : 1,40 à 1,45) dans un autoclave chauffé à la vapeur et muni d'un agitateur. Au sortir de l'appareil, la solution est étendue à 1,25 de densité, clarifiée et filtrée au filtre-presse : l'alumine peut alors en être extraite par précipitation. C'est sous l'influence d'un excès d'eau, en présence d'alumine libre, que se fait la décomposition de l'aluminate de soude. Sous une action de masse, l'alumine libre facilite l'hydrolyse de l'aluminate, ce qui différencie nettement cette méthode des précédentes.

Le *procédé Vergé* est une variante du procédé Bayer. La bauxite, simplement concassée, est mélangée à la solution de soude caustique dans un autoclave. Le broyage et la calcination sont évités par l'emploi d'un jet de vapeur à 5 atmosphères, qui pénètre dans l'autoclave et produit à la fois le chauffage nécessaire à l'attaque chimique et la désagrégation mécanique des grains de bauxite. La solubilisation de la silice serait encore plus faible que dans les méthodes précédentes. L'attaque par une lessive alcaline à haute pression n'est cependant pas exempte d'inconvénients.

Quel que soit le procédé employé, l'alumine, pour être complètement anhydre, doit être calcinée. La calcination s'effectue à 900° dans des fours de constructions variées ; elle entraîne toujours une dépense importante de combustible et des pertes assez grandes d'alumine. Finalement, le rendement moyen est d'une tonne d'alumine pour deux de bauxite. On perd, au cours des diverses opérations, de 4 à 6 % de l'alumine contenue dans le minerai. Aussi n'est-il pas surprenant qu'on ait cherché de divers côtés à simplifier le mode d'obtention de l'alumine pure, qui est en outre une opération longue, nécessitant beaucoup de soins et des frais élevés de main-d'œuvre. L'emploi des argiles semble devoir fournir dans un avenir plus ou moins prochain la solution économique de la question (V. p. 263). Dans les argiles, la proportion d'alumine est de 40 à 45 % environ ; les impuretés (silice et oxyde de fer) y sont en plus grande proportion que dans la bauxite en raison de la pré-

dominance de l'alumine dans cette dernière. Leur traitement en vue de la production simultanée d'un alliage et d'alumine semble intéressant, de même que celui de Cowles-Kayser, qui permet d'arriver à un silicate d'où l'alumine est extraite par réaction à l'aide de la chaux vive.

Il faut enfin signaler le *procédé aux azotures*. En soumettant la bauxite à l'action du four électrique (1800° à 1900°) en présence d'azote, on obtient de l'azoture d'aluminium. Celui-ci, décomposé en autoclave, en présence de lessive de soude, donne d'une part de l'ammoniaque (qui peut servir aisément à la production du sulfate utilisé en agriculture) et, d'autre part, de l'aluminate de soude d'où il est facile d'extraire comme précédemment de l'alumine pure. Il y a dans l'industrialisation de l'azoture d'aluminium un point qui aura certainement une répercussion importante sur la fabrication de l'aluminium. Plusieurs usines sont du reste sur le point de s'installer ou de fonctionner d'après l'application de cette méthode.

Cryolithe et fondants. — La cryolithe joue, dans la fabrication de l'aluminium, le rôle de dissolvant de l'alumine. C'est, comme nous l'avons vu, un fluorure double d'aluminium et de sodium de formule $F^6Al^2 + 6FNa$. Son principal gisement se trouve à Ivigtut (Groenland). Nous donnons ci-dessous l'analyse d'une cryolithe ayant cette origine :

Fluor	51,58 %
Alumine	12,81
Sodium	28,62
Silice	0,20

Elle renferme, en général, 80 % de cryolithe pure et 20 % de matières étrangères mélangées (sidérose, quartz, pyrites, calcite, fluorine). Comme elle doit, pour la préparation de l'aluminium, être aussi pure que possible, on la soumet avant son utilisation à un traitement minutieux consistant en des triages, broyages, tamisages et séparations électromagnétiques. On la pulvérise ensuite finement et elle peut être employée ainsi à la fabrication de l'aluminium.

Cependant, le prix élevé de la cryolithe naturelle a suscité des recherches en vue de sa production par voie chimique et, en fait, on arrive aujourd'hui couramment à préparer de la *cryolithe*

synthétique; elle ne contient pas de silice, mais renferme souvent d'autres matières étrangères et en particulier du sulfate de chaux. La majeure partie de la cryolithe utilisée dans les usines d'aluminium est ainsi obtenue : elle titre de 90 à 92 $^0/_0$ de fluorure double. Les différents procédés qui permettent de la préparer partent tous de la fluorine, minéral très répandu et constitué par du fluorure de calcium.

Dans le *procédé Grabau*, cette fluorine est chauffée avec une solution de sulfate d'alumine. On obtient du sulfate de chaux et une solution de fluosulfate d'aluminium. D'autre part, on prépare du fluorure de sodium en décomposant la fluorine par l'acide sulfurique : celui-ci, neutralisé par du carbonate de soude, donne du fluorure de sodium. Les deux produits obtenus séparément, fluosulfate d'aluminium et fluorure de sodium, réagissant l'un sur l'autre, donnent alors la réaction :

$$SO^4F^4Al^2 + 8FNa = F^6Al^2, 6FNa + SO^4Na^2.$$

En lavant le produit sinsi préparé, le sulfate de sodium, soluble, est éliminé et il reste de la cryolithe insoluble.

Dans le *procédé Netto*, on fond le fluorure de sodium avec du sulfate d'alumine déshydraté. On a la réaction suivante :

$$(SO^4)^3Al^2 + 12FNa = F^6Al^2, 6FNa + 3SO^4Na^2.$$

La cryolithe est débarrassée comme précédemment, par lessivage, du sulfate de sodium soluble.

Le *procédé Lösekann* prépare d'abord du fluorure de potassium en chauffant la fluorine avec du sulfate de potassium et du charbon. La solution obtenue est mélangée à du sulfate de sodium et, par double décomposition, on obtient du fluorure de sodium et du sulfate de potassium. Celui-ci rentre dans la première phase de la fabrication, tandis que le fluorure de sodium, traité par le sulfate d'alumine comme dans le procédé Netto, fournit la cryolithe. D'après Lösekann, la formation de cette dernière pourrait même être réalisée directement à partir du fluorure de potassium, d'après la formule :

$$12FK + 3SO^4Na^2 + (SO^4)^3Al^2 = F^6Al^2, 6FNa + 6SO^4K^2.$$

Le *procédé Hulin*, utilisé en France par la Société d'Electrochimie, consiste à neutraliser de l'alumine hydratée pure à l'aide d'acide fluorhydrique provenant de la fluorine. On obtient ainsi de l'acide fluoaluminique, de formule $F^6Al^2, 6FH$. Ce dernier, saturé par du bioxyde de sodium, donne immédiatement, d'une part de la cryolithe insoluble et, d'autre part, de l'eau oxygénée. Celle-ci, très pure, constitue un sous-produit important de la fabrication et diminue le prix de revient de la cryolithe ainsi obtenue.

La cryolithe naturelle ou artificielle fond vers 100°. L'addition de quantités croissantes d'alumine abaisse d'abord le point de fusion du bain et le relève ensuite. Il semble qu'au-dessus de 20 % d'alumine, le bain devienne franchement pâteux aux températures usuelles de travail. Dans la pratique, on cherche à se maintenir entre 900° et 950°.

En ajoutant au mélange de cryolithe et d'alumine du fluorure de calcium ou du fluorure d'aluminium, on peut encore abaisser le point de fusion du bain et obtenir ainsi des mélanges notablement plus fusibles que la cryolithe. De là l'emploi des *fondants* qui permettent, par un choix judicieux, d'opérer l'électrolyse à une température relativement basse tout en conservant au bain son homogénéité physique et une fluidité suffisante. On fabrique des mélanges notablement plus fusibles que la cryolithe en additionnant cette dernière, soit de fluorure d'aluminium, soit de fluorure de calcium, soit d'une certaine proportion de ces sels mélangés. Le point de fusion du bain serait ainsi abaissé à 800° et ce mélange permettrait de dissoudre l'alumine en proportion plus forte que la cryolithe seule. Les chlorures alcalins feraient descendre le point de fusion à un chiffre encore plus bas, soit 700°, mais ils présentent l'inconvénient de donner des bains de composition instable à cause de leur volatilisation rapide. Quoi qu'il en soit, dans les usines appliquant le procédé de Hall, qui est sensiblement le même que celui d'Héroult, on utilise le mélange suivant :

Cryolithe	36 %
Fluorure de calcium	20
Fluorure d'aluminium	44

En France, il semble qu'on ait renoncé, au moins dans ces dernières années, à un pourcentage aussi élevé de fluorure d'aluminium.

Le fluorure de calcium est toujours employé à l'état de composé naturel, c'est-à-dire de fluorine. Le fluorure d'aluminium s'obtient de différentes manières, notamment en chauffant à siccité un mélange de sulfate d'aluminium et de cryolithe (procédé Grabau). Mais la méthode la plus couramment employée consiste à faire agir, à la température ordinaire, de l'acide fluorhydrique en solution, soit sur de la bauxite, soit sur de l'alumine hydratée. D'après M. Flusin, il n'est cependant pas facile de préparer cette substance parfaitement pure, car le produit industriel renferme toujours 1,5 à 3 $^0/_0$ de silice et même, assez fréquemment, de 0,5 à 0,9 $^0/_0$ de soufre.

Électrodes. — Elles jouent un rôle important dans la fabrication de l'aluminium, car c'est plus de leur pureté que de celle de l'alumine et de la cryolithe que dépend la qualité du métal obtenu. Aussi doit-on utiliser pour leur préparation un charbon aussi pur que possible, possédant très peu de cendres et exempt autant qu'il se peut de fer et de silicium. La matière première servant à leur préparation peut être du coke de pétrole ou de goudron, ou encore de l'anthracite.

Leur forme et leurs dimensions varient suivant les usines. Tantôt on leur conserve la section carrée de $0^m,25$ de côté, tantôt on leur préfère la section rectangulaire, généralement $0^m,10$ sur $0^m,08$ afin de diminuer leur poids. Pour combattre l'usure due à la combustion (environ $0^{kg},7$ à 1^{kg} d'anodes brûlées par kilogramme d'aluminium), on leur donne parfois la forme d'un cube ou d'un tronc de pyramide dont la petite base plonge dans le bain; l'électrode est ainsi immergée presque entièrement et l'usure de la partie émergente est évitée; la section est alors de 25 à 30 centimètres de côté, la longueur de 30 à 50 centimètres; ces dimensions correspondent à un poids de 35 à 70 kilogrammes par électrode.

Fours. — Il existe plusieurs modèles de fours, ou *cuves*, ou *marmites*, destinés à la fabrication de l'aluminium. Certains

(*fig.* 159) sont dépourvus de fond métallique et sont posés sur un massif en maçonnerie réfractaire *s*. Le trou de coulée est généralement percé sur l'un des longs côtés, le four affectant une forme rectangulaire. Le garnissage intérieur est constitué parfois uniquement par un pisé de carbone ; mais souvent on réduit la dépense de celui-ci en appliquant contre les parois *p* en tôle un premier revêtement en briques réfractaires. Le fond du creuset est presque toujours formé d'une couche épaisse de pisé de carbone. Dans l'ensemble du garnissage ou de la couche de fond sont noyés plusieurs fers plats *f*, de section suffisante et reliés à l'électrode négative de la source d'énergie électrique. Le pisé est semi-conducteur de l'électricité, mais la présence des fers *f* a pour effet d'augmenter beaucoup sa conductibilité. Les anodes *m* sont formées par des prismes de charbon aggloméré, comme il a été dit plus haut; elles montent et descendent simultanément ou individuellement, soit à la main, soit à l'aide d'engrenages fonctionnant mécaniquement. En raison de leur poids, elles doivent être soutenues par un mode de suspension très robuste.

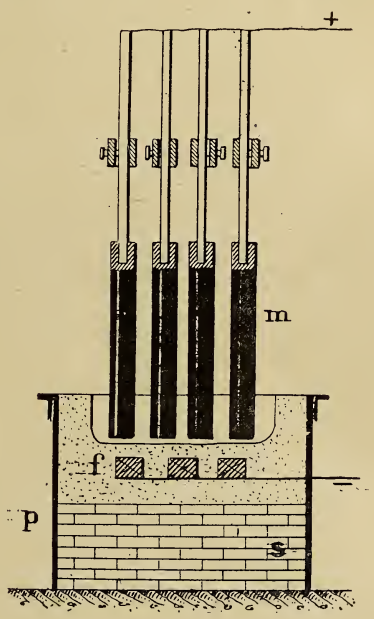


Fig. 159. — Four à aluminium avec pisé semi-conducteur.

L'inconvénient de ce dispositif est d'entraîner un fort dégagement de vapeurs de goudron au moment de la mise en train de chaque cuve neuve ; ces vapeurs sont dues au fait que le pisé de carbone doit subir la cuisson en place en raison de son volume. En outre, ce pisé n'acquiert jamais une conductibilité suffisante, comparable par exemple à celles des électrodes de carbone étirées sous pression et cuites à haute température.

Aussi a-t-on recours, dans beaucoup d'usines, à la disposition

représentée par la figure 160. Le four comporte un fond percé et, à travers l'ouverture ainsi ménagée, on fait passer un faisceau composé de 8 à 10 électrodes prismatiques *a ;* ces dernières, qui ont environ 30 centimètres de côté, sont serrées les unes contre les autres et reposent sur une plaque épaisse en fer *m* reliée au pôle négatif de la source de courant. L'extrémité supérieure du faisceau est approximativement au niveau de la base du creuset et, tout autour, on dame fortement et régulièrement avec du pisé de carbone *e*. On assure ainsi l'étanchéité des joints et, en même temps, la résistance du circuit est diminuée. A chaque électrode du fond *a* correspond généralement une anode *b* de section un peu moindre. Le dégagement des vapeurs de goudron est ainsi de beaucoup diminué.

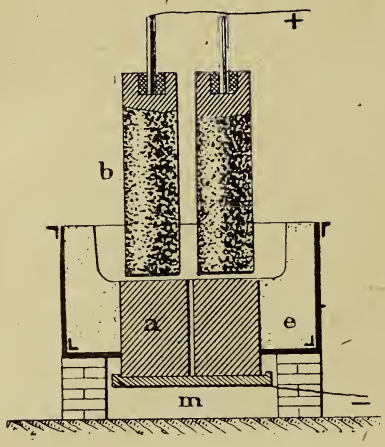


Fig. 160. — Four à aluminium avec cathodes en carbone.

Bien entendu, le fond du creuset présente une pente régulière quoique douce vers le trou de coulée. Pendant l'opération, celui-ci est bouché avec du pisé de carbone. La coulée s'effectue ainsi très facilement.

Les électrodes mobiles ou anodes sont plus ou moins nombreuses suivant leur section. Quand celle-ci est faible (8 à 10 cm de côté), on les dispose par quatre rangées de huit ou neuf électrodes chacune, ce qui fait au total 32 ou 36 électrodes pour une surface totale de $0^{m2},256$ ou $0^{m2},288$. Avec les charbons de 25 centimètres de côté, on fait généralement deux rangées de cinq électrodes, correspondant à une surface de $0^{m2},625$.

Conduite de l'opération. — La principale condition que doit remplir le bain électrolytique est d'être moins dense que le métal pour permettre à celui-ci de se rassembler au fond de la cuve au fur et à mesure de sa production. De plus, il doit être constamment

protégé contre l'oxydation par une nappe suffisamment épaisse de sels fondus, bien que l'oxydabilité de l'aluminium fondu à l'air soit pratiquement négligeable. La densité joue donc un rôle important dans cette opération. Or, on sait que la cryolithe solide a une densité de 2,92; à l'état liquide, celle-ci n'est plus que de 2,08. Celle de l'aluminium à l'état solide est de 2,66 et, à l'état fondu, de 2,54. Ainsi, l'aluminium solide, quoique moins dense que la cryolithe solide, ira cependant se réunir au fond de la cuve quand le bain sera constitué, comme c'est en pratique, par de la cryolithe fondue. La différence de densité des deux substances est en effet, dans cet état, de 0,46. L'addition d'alumine et de fondants n'augmente pas la densité du bain, et la différence entre cette dernière et celle du métal fondu est généralement suffisante pour qu'on puisse extraire ce dernier régulièrement par coulée. Les phénomènes d'inversion des densités, dues à un mélange défectueux des composants du bain, sont en effet très rares. On cherche à les éviter à tout prix, car ils nécessitent la mise hors de service momentanée de la cuve.

Une opération complète comprend l'alimentation en matières premières, le réglage, le changement des électrodes s'il y a lieu et la coulée. Pour faire la mise en marche des fours, on met en court-circuit les électrodes supérieures et le fond de la cuve par l'intermédiaire d'une résistance : celle-ci est généralement constituée par de petits blocs de charbon. Puis, peu à peu, on introduit dans la cuve de la cryolithe pure ou additionnée de fondants. Quand ces matières sont passées à l'état liquide, on laisse le courant atteindre progressivement son intensité normale et on l'alimente en cryolithe et fondants, Après avoir remonté lentement les anodes et quand le volume du bain est suffisant, on charge en alumine et on agite fréquemment pour favoriser sa dissolution.

Le bain devant être protégé continuellement contre l'action oxydante et refroidissante de l'air, on le recouvre d'une couche d'alumine en poudre qui fond au contact des anodes. Comme le bain s'appauvrit de plus en plus en alumine au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit et que le métal se dépose, on compense les pertes d'alumine. Un dispositif très ingénieux permet d'effectuer les additions d'oxyde au moment opportun; il consiste en une lampe ou une série de lampes à incandescence montées en dériva-

tion aux bornes des fours ; la résistance des filaments est calculée de façon que la lampe s'éclaire dès que le pourcentage d'alumine est insuffisant. L'addition du mélange de cryolithe et de fondants ne se fait qu'à intervalles de plusieurs jours.

Le mauvais réglage d'un four se voit du reste assez aisément : si l'allure est trop chaude, la flamme qui entoure les anodes se développe et se colore en jaune et le remède est d'abaisser les anodes.

L'aluminium s'accumule progressivement au fond de la cuve. Les coulées se font tous les deux ou trois jours environ suivant les dimensions des fours. On les effectue, non pas directement, mais dans une poche qui retient à l'état solide les fluorures entraînés.

Les fours sont installés dans des salles de grandes dimensions et généralement en rangées parallèles. Mais on adopte aussi, dans certaines usines, la disposition en crémaillère, c'est-à-dire par lignes un peu obliques par rapport à la section transversale du bâtiment ; les fours se touchent successivement par un angle. Cette disposition, économique au point de vue de l'installation, est incommode pour le travail et favorise l'accumulation de la chaleur dans la salle ; aussi la tendance actuelle est-elle dans l'adoption de salles ne comportant qu'une ligne de fours.

Rendement. — En fonctionnant normal, le rendement pratique ou économique se rapproche sensiblement du rendement théorique et varie entre 90 et 95 %. Cependant la production moyenne annuelle n'atteint pas ce pourcentage et cela se comprend : le rendement est en effet fonction du nombre de fours fonctionnant simultanément, de la puissance de chaque four, des accidents de marche, etc. D'après M. Flusin, la production moyenne d'aluminium oscille entre 210 et 275 kilogrammes de métal par kilowatt-an, soit entre 154 et 202 kilogrammes par cheval-an. Ce rendement correspond à une dépense d'énergie comprise entre 31 et 41 kilowatts-heure par kilogramme d'aluminium et à un rendement industriel compris entre 58 et 76 %.

Quant à la consommation des matières premières, elle est facile à calculer par kilogramme de métal obtenu. Il faut compter sur une dépense de 2 kilogrammes au moins d'alumine et une consom-

mation de 700 grammes à 1 kilogramme de déchets et d'usure des anodes. La consommation de cryolithe et de fondants est très faible, soit 120 à 200 grammes pour la cryolithe et 200 grammes environ pour les fluorures de calcium et d'aluminium. Les pertes de ces produits proviennent des électrolyses secondaires, de la volatilisation, des traitements mécaniques (broyage, etc.). La bonne conduite des cuves les réduit dans une assez forte proportion.

Réduction directe de l'alumine par le charbon. — La réalisation pratique de la réduction électrothermique de l'alumine a toujours été considérée comme très difficile. En effet, si l'on essaie de réduire l'alumine seule, on risque de volatiliser une partie de l'aluminium et de le transformer en alumine au contact des parties les moins chaudes de l'appareil, et l'aluminium non volatilisé peut se transformer en carbure. Cela explique pourquoi les essais tentés dans ce sens n'ont pu entrer dans le domaine industriel.

Il n'en est pas de même en présence du fer ou du cuivre, car ces métaux empêchent la volatilisation et la carburation de l'aluminium : il se forme un alliage, ferro-aluminium (v. p. 437) ou cupro-aluminium (v. p. 279). C'est sur cette réaction qu'est basé le procédé Cowles.

Emploi des silicates d'alumine (argiles). — L'utilisation des argiles pour la fabrication de l'aluminium présente une grande importance industrielle et économique car, résolue pratiquement, elle permettrait de vulgariser encore davantage les emplois de ce métal en abaissant considérablement les prix actuels. Plusieurs solutions ont été proposées et mises à l'essai :

Dans le *procédé Cowles-Kayser*, on part de l'argile ordinaire Al^2O^3, $2SiO^2$ que l'on pétrit avec du charbon et du sel marin. Le mélange est porté à 1.000° environ et soumis à l'action de la vapeur d'eau ; celle-ci, décomposée par le charbon à haute température, donne de l'hydrogène qui se porte sur le chlore du sel marin pour former de l'acide chlorhydrique ; de l'oxygène qui se porte sur le sodium pour former de la soude ; de l'oxyde de carbone qui peut être employé comme agent de chauffage ou de force motrice ;

enfin un silicate d'alumine complexe correspondant approximativement à la formule $(SiO^2)^2,Al^2O^3,(NaO^2)^2$.

C'est ce silicate qu'on utilise pour l'extraction de l'alumine. Pour cela, on le traite par la chaux vive : on obtient du silicate bicalcique, de la soude et de l'alumine qui peut servir directement à la préparation de l'aluminium métallique.

Quant au silicate bicalcique, chauffé dans un four à ciment avec une proportion convenable de chaux, il fournit un excellent ciment hydraulique, exempt de toute trace de fer, celui-ci ayant été complètement éliminé par les opérations précédentes.

Dans le *procédé Moldentrauer*, qui permettrait d'abaisser le prix de l'aluminium à 0 fr. 50 le kilogramme, on s'est basé sur cette remarque d'expérience qu'en essayant de décomposer le carbure double d'aluminium et de silicium par l'oxyde de fer, on observe la volatilisation d'une partie de l'alumine. Pour obtenir cette dernière, on peut donc opérer en distillant au four électrique un mélange de silicate d'alumine, d'oxyde de fer et de charbon.

Dans ce but, on fait un mélange d'argile, d'hématite et de coke qu'on soumet, après broyage, à l'action d'un courant d'intensité élevée. On obtient un mélange de ferro-silicium, un résidu liquéfié et des produits de condensation que l'on entraîne hors du four par un tube coudé. Ces derniers ont pour composition centésimale :

SiO^2	24,3 %
Fe	2,1
Al^2O^3	72,4

Le ferro-silicium a une teneur en silicium de 19,75 %. Le résidu contient des fragments de ferro-silicium. Le reste a la composition suivante :

Silice	2,52 %
Oxyde de fer	0,25
Chaux	Traces
Alumine	97,12

Cette dernière est de l'alumine fondue. On obtient donc directement, à partir de l'argile, du ferro-silicium sous une couverture d'alumine. Le procédé a été rendu plus pratique en diminuant le

pourcentage des sous-produits formés et surtout la quantité d'énergie dépensée pour la réduction de Fe^2O^3 qu'on peut utiliser à meilleur compte. En changeant la proportion d'oxyde de fer et en introduisant une partie du fer sous forme de ferro-silicium, on arrive à produire un mélange contenant presque exclusivement du ferro-silicium et de l'alumine. Cette dernière, broyée et purifiée par l'aimant des globules de ferro-silicium qu'elle peut contenir, est de l'alumine à peu près pure. Elle permet d'obtenir environ 70 % de la proportion d'aluminium qu'indique la théorie.

La question de l'utilisation de l'argile pour la fabrication de l'alumine et de l'aluminium est donc en principe résolue. Un premier four électrique donne un ferro-silicium à forte teneur en silicium et une alumine impure qui, refondue dans un second four électrique, est prête à subir l'électrolyse pour l'obtention de l'aluminium.

L'ensemble de la réaction peut être représenté par l'équation suivante :

$$Al^2O^3,2SiO^2 + 2Fe^2O^3 + 13C = 2Al + 2Fe^2Si + 13CO.$$

L'argile étant l'un des produits les plus répandus dans la nature, il y a lieu de penser que l'extraction de l'aluminium par son emploi permettra la solution pratique et économique d'un problème métallurgique et industriel fort important. Les débouchés de l'aluminium ne pourront qu'en bénéficier, étant données les nombreuses applications dont ce métal est susceptible.

Production et consommation. — Jusqu'en 1896, la Suisse est restée à la tête des pays producteurs d'aluminium ; depuis elle s'est laissé progressivement distancer et, actuellement, on peut classer comme suit les divers pays qui s'occupent de cette industrie au point de vue fabrication :

	Production annuelle.
Etats-Unis et Canada	18.000 tonnes
France	15.000 —
Allemagne et Autriche-Hongrie	10.000 —
Suisse	5.000 —
Angleterre	3.000 —
Norvège	1.500 —
Italie	1.000 —

La France est donc en excellente posture. Sa situation est encore meilleure si on l'étudie comparativement aux autres pays pour les importations et les exportations. Elle est de beaucoup le pays qui exporte le plus d'aluminium et c'est elle qui, en fait, se trouve à la tête du marché européen.

Usines françaises. — La France possède les plus riches gisements de bauxite du monde entier. La production de notre pays est de 130.000 tonnes annuellement, alors que celle du monde entier ne dépasse pas 270.000 tonnes. Depuis l'expiration des brevets Héroult, en 1908, les usines de fabrication de l'aluminium se sont multipliées ; les principales se trouvent concentrées en Savoie, dans la vallée de la Maurienne. Depuis Modane jusqu'à Saint-Jean-de-Maurienne, on en compte six représentant près de 80.000 chevaux.

Situation des usines. — A la fin de l'année 1910, les sociétés françaises productrices d'aluminium ont fait une entente qui a abouti à la création d'un Syndicat français de l'aluminium pour une durée de 10 ans. Il y a lieu de s'en féliciter, car la France ne consomme guère que le tiers de ce qu'elle peut produire, et elle doit ainsi nécessairement chercher dans l'exportation un écoulement de son excès de production. L'exportation croît du reste progressivement : alors qu'elle n'était que de 660 tonnes en 1904, elle devint de 1.500 tonnes en 1906 et de 4.400 tonnes en 1909. Elle atteint aujourd'hui des chiffres beaucoup plus élevés encore. L'aluminium français lutte donc avec succès contre l'aluminium étranger, et cela est d'autant plus intéressant que notre pays est en mesure de satisfaire des demandes importantes. Ajoutons que, pour utiliser l'excès de puissance dont elles disposent, beaucoup d'usines se livrent à d'autres fabrications telles que : ferro-alliages, carbure de calcium, carborundum, émeri artificiel, alliages spéciaux, etc.

La puissance aménagée dans le monde entier en vue de la fabrication de l'aluminium est de 450.000 chevaux environ ; elle représente une puissance effective moindre, évaluée à 350.000 chevaux moyens. Au rendement de 200 kilogrammes par cheval-an, les usines pourraient fournir ensemble environ 65.000 tonnes de ce métal.

§ II. — PROPRIÉTÉS INDUSTRIELLES DE L'ALUMINIUM

L'aluminium occupe actuellement, par ordre d'importance, le huitième rang parmi les métaux usuels. Le développement considérable de ses applications tient à l'ensemble de ses propriétés qu'aucun autre métal ne possède réunies. Sa très faible densité, sa grande résistance mécanique, son inattaquabilité par la plupart des réactifs chimiques, la facilité avec laquelle il peut donner des alliages légers, durs et résistants, enfin son prix de revient peu élevé, justifient l'extension sans cesse croissante de ses usages domestiques et industriels.

En 1855, époque à laquelle H. Sainte-Claire Deville obtint pour la première fois cet élément à l'état métallique, le kilogramme d'aluminium valait 1.250 francs : c'était donc un métal précieux. Dans la période 1855-1866, il tomba à 125 francs, puis en 1886 à 78 francs. L'application des méthodes électrochimiques réalisa une nouvelle baisse et, en 1890, le prix du kilogramme n'était plus que de 19 francs. On le voit tomber successivement à 7 fr. 50 en 1892, à 3 fr. 10 en 1897, à 2 fr. 50 en 1900. En 1905, on constate un relèvement des prix dû à la difficulté de production par suite des conditions climatériques et des grèves (4 fr. 50 en 1905, 4 fr. 35 en 1907). Depuis 1908, en raison de l'expiration des brevets Héroult et de l'accroissement des moyens de production, le prix du métal est tombé au-dessous de 2 francs, soit entre 1 fr. 60 et 2 francs en 1910. En 1912, le cours était de 2 francs à 2 fr. 25, et en janvier 1913 de 2 fr. 90. Ces cours se sont maintenus assez stables jusque vers avril-mai 1915, époque à laquelle, par suite du fait de la guerre, les cours se relèvent considérablement : on note 6 fr. 30 en décembre 1915 et 6 fr. 80 à 7 francs en décembre 1916. Ces prix se rapportent au métal commercial à 98-99 %.

Le développement des lignes électriques en aluminium, qui substitue de plus en plus ce métal au cuivre, et la fabrication d'un grand nombre d'alliages dans lesquels il remplace le zinc, le magnésium, l'étain (bronzes et laitons) absorbent actuellement la majeure partie de l'aluminium livré à l'industrie.

Propriétés physiques et mécaniques. — L'utilisation industrielle de l'aluminium présente de nombreux avantages. Il est des cas cependant où il est préférable de lui substituer certains de ses alliages ; mais, pour la plupart des applications, l'aluminium pur rend de grands services. Sa densité, qui varie entre 2,56 et 2,75, en fait le plus léger des métaux usuels; il est en effet 3,3 fois moins dense que le cuivre, 2,5 fois moins que le zinc et 2,7 fois moins que l'étain. Sa chaleur spécifique, 0,22, est de beaucoup supérieure à celle des métaux usuels tels que le fer (0,11) et le cuivre (0,09). Son pouvoir émissif est relativement faible. Sa conductibilité calorifique (36) n'est dépassée que par celles de l'argent (100) et du cuivre (75). Ces quatre qualités le rendent éminemment propre à la fabrication des objets de ménage. Sa grande conductibilité électrique, qui est les 60/100es environ de celle du cuivre, permet de le substituer économiquement à ce dernier pour la construction des lignes électriques, barres de connexion, etc.

L'aluminium fond vers 650°, mais il ne peut être volatilisé, à la pression ordinaire, qu'à la température du four électrique. Dans le vide, sa volatilisation se manifeste à partir de 1.100° ; elle est, du reste, influencée par la présence du carbone et du silicium contenus à l'état d'impuretés dans le métal commercial.

Au point de vue des propriétés mécaniques, l'aluminium possède une grande ductilité, qui le place immédiatement après l'or, l'argent et le platine. Il en est de même de sa malléabilité, qui est seulement surpassée par celle de l'argent et de l'or ; il peut donc être tréfilé et laminé avec facilité. Sa ténacité ou résistance à la rupture est influencée par les traitements et la température.

Nous donnons ci-dessous les chiffres de ténacité se rapportant à de l'aluminium écroui, soumis par recuit à une température croissante :

Ténacité.....	13^{kg}	7^{kg},68	5^{kg},76	2^{kg},4
Recuit à.....	150°	250°	300°	400

A 0°, la ténacité est de 18^{kg},7. Elle diminue donc dans une très forte proportion par l'action de la température. Il est vrai que le laminage et le martelage peuvent faire retrouver à l'aluminium une partie de la ténacité perdue par le recuit. C'est de cette façon qu'on

rend aux soudures la résistance mécanique que l'échauffement de l'opération leur a fait perdre.

Il faut du reste reconnaître que la soudure de l'aluminium est très difficile et cela pour plusieurs raisons. La première est la *formation d'alumine*, engendrée par la simple exposition à l'air du métal fondu. Il est dès lors impossible d'unir deux lames en aluminium, quel que soit le mode de chauffage : l'alumine se reforme sans cesse et se mélange à la masse métallique. L'alumine peut même se produire à l'état de paillettes très longues, quoique fines, qu'il est impossible d'éliminer si elles viennent à se répartir dans le métal fondu. Cela est d'autant plus à craindre que la densité de l'aluminium est de 2,6 seulement alors que celle de l'alumine est de 3,75, parfois même de 3,90 à température élevée. En outre, l'alumine fond à peu près à 2 500°, tandis que l'aluminium fond à 650° environ. Quelle que soit la chauffe, l'alumine se reforme sans cesse et tous les moyens mécaniques tentés pour l'éliminer de la masse métallique demeurent sans résultat ; ils le sont d'autant moins que, de tous les oxydes, l'alumine est celui qui s'incorpore le plus volontiers aux métaux au lieu de chercher à s'isoler sous forme d'une mince pellicule à leur surface. Cette pellicule d'oxyde empêche la liaison complète de deux plaques ou feuilles d'aluminium chauffées à la température de fusion. C'est donc par voie chimique, c'est-à-dire par l'emploi d'un fondant convenable, qu'on peut espérer dissoudre l'alumine.

Un autre inconvénient est l'élimination difficile des impuretés du métal commercial, notamment du fer et du silicium. En s'unissant à l'aluminium, ces éléments forment des alliages volumineux et fragiles qui s'isolent et peuvent, en quantité suffisante, constituer un réseau ininterrompu entre les grains de métal pur.

L'aluminium possède, en outre, au point de vue de sa soudure, un coefficient de dilatation élevé. Comme sa ténacité est faible à chaud, il peut en résulter des ruptures de métal au cours du refroidissement sous l'influence du retrait. Il est vrai que ce défaut est en partie compensé par la grande conductibilité du métal qui tend à répartir très vite et uniformément la chaleur autour de la ligne de soudure.

Enfin, l'aluminium forme difficilement des alliages avec les

métaux habituels de soudure, et comme il est très fluide à l'état fondu, de grandes précautions sont nécessaires pour éviter la formation de trous aux points soudés.

Ces divers inconvénients militent en faveur de la soudure autogène de l'aluminium qui, avec un peu d'expérience, conduit toujours à des résultats satisfaisants. Comme décapant, on a essayé un grand nombre de sels ; l'*Union de la soudure autogène* a adopté le mélange ci-dessous :

Chlorure de lithium	15 %
Chlorure de potassium	45
Chlorure de sodium	30
Fluorure de potassium	7
Bisulfate de soude	3

Sous l'influence de la chaleur, le bisulfate décompose les chlorures et le fluorure avec dégagement d'acide chlorhydrique qui détruisent l'alumine en la transformant en composés volatils. Il est cependant nécessaire que le mélange soit bien desséché à l'étuve avant emploi ; la pratique démontre, en effet, que toute poudre décapante qui grésille sous l'action du chalumeau est de mauvaise fabrication.

Le métal d'apport est formé d'aluminium pur et la source calorifique par la flamme du chalumeau. Il est difficile de donner des renseignements très précis sur la marche à suivre pour l'opération proprement dite : l'épaisseur du métal, l'importance et la forme des pièces à réunir jouent un rôle important dans le mode d'exécution des soudures. L'emploi d'un fil d'apport trop gros produit un bourrelet superficiel et un manque de pénétration ; l'emploi d'un chalumeau trop puissant empêche la progression normale du travail, d'où trous, affaissements et collages. Dans une bonne soudure, le métal d'apport est disposé régulièrement par plages formant dans leur ensemble une bande recouvrant les bords des pièces à souder et sans épaisseur exagérée.

Fusion. — L'aluminium est généralement fondu dans des creusets en plombagine lorsqu'il s'agit de petites quantités de métal. Pour des quantités importantes, on emploie des fours à réverbère à feu de coke. Pour la coulée, on utilise de préférence des moules

en acier poli qui, par leur conductibilité, enlèvent rapidement la chaleur au métal et empêchent sa structure cristalline ; il est donc plus homogène ; les moules en carborundum possèdent également cette propriété. L'aluminium fondu ne doit jamais être brassé avec des outils en fer portés au rouge ; à cette température, en effet, il y aurait incorporation de fer dans le métal.

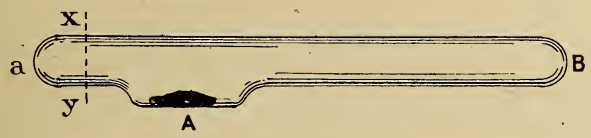


Fig. 161. — Tube de quartz pour la purification de l'aluminium.

Pour supprimer les gaz occlus, Billon-Daguerre utilise la fusion dans le vide. Le dispositif employé consiste en un tube en quartz fondu ayant la forme représentée par la figure **161**. On introduit en A l'aluminium à purifier sous forme de grenaille, on fait le vide pendant qu'on chauffe à la fusion, puis on scelle en B et on laisse refroidir en tenant le tube verticalement. On brise celui-ci en *xy*, ce qui permet de recueillir en *a* un culot qu'il suffit de scier et polir pour le rendre immédiatement utilisable. Le métal obtenu dans ces conditions n'a plus aucune porosité, et la présence des gaz occlus, qui nuisent à son emploi comme cathode, est ainsi évitée.

Caractères chimiques. — Au point de vue de sa résistance chimique, c'est-à-dire à la *corrosion*, l'aluminium est généralement considéré comme inaltérable. En effet, il n'est guère attaqué avec énergie que par l'acide chlorhydrique et les alcalis et conserve son aspect initial en présence des acides usuels, des liquides fermentés, de l'eau et de l'air. Cependant, cette inaltérabilité n'est réelle qu'autant que le métal est *pur* et qu'il n'a pas subi un *écrouissage* trop accentué. Il convient d'ajouter que la résistance de l'aluminium à la corrosion est due en réalité à la formation d'une pellicule mince, continue et imperméable d'alumine. Cette pellicule, très adhérente, se reforme dès que le métal est mis à nu et à une température très basse, soit 25° environ.

Il suffit donc d'une ouverture, d'une crevasse microscopique

dans cette matière, pour livrer passage aux matières liquides et provoquer l'altération du métal. Cette dernière est, en outre, sous la dépendance d'actions chimiques et électrochimiques qui prennent naissance au contact des impuretés du métal [1] et forment avec elles des couples, d'où corrosion continue, quoique lente, de l'aluminium.

Si l'on examine des objets courants faits de ce métal (récipients, tôles, disques, etc.), on est frappé de l'inégalité de résistance chimique suivant les points observés. Les efflorescences et corrosions constatées sont, les unes réparties irrégulièrement, les autres disposées suivant une direction déterminée, rectiligne sur le fond ou infléchie en courbes sur les parois des récipients. Cela démontre que les défauts tiennent au sens du laminage de la tôle primitive. L'influence des agents atmosphériques, de l'eau (eau distillée, eau de conduites), des solutions salines (sulfate de calcium, mélange de sulfate de calcium, de carbonate de calcium, de chlorure de calcium et de silice) se manifeste d'autant mieux que l'aluminium a été plus fortement écroui. L'attaque, assez locale, est maximum avec les tôles dures ou écrouies, minimum avec les tôles douces ou recuites. Les corrosions sont donc en rapport avec l'état moléculaire de l'aluminium et avec la nature et le degré de concentration de l'eau mise en son contact ; les sels de chaux et la silice, en particulier, corrodent assez facilement l'aluminium ; en fait, les efflorescences constatées renferment toujours un peu de chaux et des traces de silice.

Par l'action combinée des variations de température (objets allant sur le feu ou recevant des liquides chauds), des effets mécaniques et des actions chimiques, les joints des cellules du métal s'ouvrent et isolent des grains d'aluminium; au bout d'un certain temps, le métal, primitivement compact, se transforme en une masse pulvérulente et devient impropre à tout usage.

[1] Les principales impuretés de l'aluminium industriel sont le fer, le silicium et la silice, le carbone, l'azote, le sodium, le titane et le bore. Le *fer* provient du minerai, des électrodes et des parties constituantes du four ; le silicium a la même origine, mais est dû surtout à l'alumine employée ; le carbone vient des électrodes ; le sodium a sa principale origine dans la fluorine employée comme fondant. On arrive néanmoins à préparer des aluminiums industriels titrant 99,5 °/₀ de métal pur avec seulement 0,20 °/₀ de fer, 0,10 °/₀ de silicium et des traces de sodium.

C'est là, semble-t-il, le véritable mécanisme de la désagrégation lente ou spontanée de l'aluminium mis en contact avec des liquides salins plus ou moins concentrés.

§ III. — UTILISATION INDUSTRIELLE

Applications métallurgiques. — En *métallurgie*, l'aluminium est utilisé pour l'affinage des fontes et des aciers, grâce à ses énergiques propriétés réductrices. Ajouté au bronze, il le rend plus ductile et évite la formation des soufflures ; son rôle est ainsi comparable à celui du silicium. On l'emploie le plus souvent sous forme d'aluminium granulé ou de blocs d'aluminium de très petite dimension, à poids fixe ; de cette façon, on peut se dispenser de peser le métal au moment de son emploi et l'opération d'affinage est simplifiée. Le ferro-aluminium, dont il sera question plus loin, est également employé à cet usage.

Nous rappellerons l'*aluminothermie*, industrie basée sur la chaleur de combustion de l'aluminium et la réduction des oxydes réfractaires en présence de ce métal. Ses applications se sont très développées dans ces dernières années. On l'utilise non seulement pour la production de températures élevées, mais aussi pour la préparation des métaux et alliages peu fusibles : chrome, manganèse, ferro-alliages. Elle présente le double avantage de permettre des opérations rapides et de donner des corps très purs, exempts de toute trace de carbone. On la combine parfois aux méthodes de fusion et de réduction électrothermique pour diminuer les frais de combustible : fabrication du chrome, du ferro-tungstène, du ferro-vanadium, etc. (1).

L'aluminothermie est également utilisée pour la soudure rapide des rails, la réparation des pièces de fer et d'acier (roues dentées, arbres de transmission, etc.). Le mélange (thermite), composé d'aluminium et d'oxyde de fer, doit être très pur et parfaitement desséché au moment de son emploi.

(1) V. Jean Escard, *Les Métaux spéciaux* et L'*Aluminium dans l'Industrie*. — 2 vol. in-8°, Dunod et Pinat éditeurs, Paris, 1912 et 1918.

Applications électriques et mécaniques. — Les emplois de l'aluminium tendent à se multiplier chaque jour. Dans de nombreux cas, en effet, les conducteurs en aluminium présentent des avantages économiques marqués sur ceux en cuivre ; dans d'autres cas, à défaut de ces avantages, leur moindre échauffement peut constituer une propriété importante. On sait, du reste, que d'une façon générale l'aluminium peut rivaliser avec le cuivre lorsque son cours n'est pas supérieur au double de celui du cuivre, condition largement remplie depuis plus de quinze ans.

A égalité de conductibilité électrique, la section d'un câble en aluminium doit être égale à 1,67 fois celle du cuivre commercial. On admet 1,70 dans la pratique. Au point de vue du poids, celui du câble en aluminium n'est ainsi que les 83 centièmes de celui du câble en cuivre ; l'économie réalisée par l'emploi de l'aluminium varie ainsi entre 15 et 30 $^0/_0$ suivant les sections.

A égalité d'échauffement, on admet pour l'aluminium une intensité de courant de 14 $^0/_0$ supérieure à celle que supporte le cuivre ; cela est d'une grande importance pour la sécurité des lignes, notamment pour les canalisations avec interrupteurs automatiques qui peuvent, de même que les coupe-circuit, être réglés plus haut.

Les principaux emplois de ce métal dans l'industrie électrique concernent la fabrication des fils et câbles pour l'éclairage et la force motrice, les lignes télégraphiques et téléphoniques, les connexions apparentes ou en caniveaux, les feeders des réseaux de tramways et de chemins de fer, les bobines de self, les tableaux à basse et haute tension.

On emploie aussi depuis quelques années des fils nus d'aluminium pour certains bobinages et enroulements des électro-aimants et accessoires des dynamos et moteurs. Nous avons vu, en effet, plus haut que, par la couche d'alumine qui le protège de l'oxydation, ce métal est comme continuellement recouvert d'un isolant. La rigidité de cette mince pellicule est, en effet, suffisante, car il faut 0,5 volt pour la percer et ce n'est qu'à partir de 450° qu'elle perd de ses qualités. Pour cette raison, les bobinages en fil nu doivent être réservés de préférence aux machines et appareils à basse tension. Leur principal avantage réside dans le moindre poids des bobines qui a pour effet de diminuer la force centrifuge.

On a aussi utilisé l'aluminium concurremment au platine et à l'acier au nickel comme fils de raccord dans les lampes à incandescence. Il existe également des piles et accumulateurs à l'aluminium ; ces derniers n'ont que le cinquième du poids des accumulateurs au plomb de même capacité et peuvent supporter de fortes charges.

Les *constructions mécaniques* utilisent l'aluminium à l'état de tubes, profilés, barres, tôles, cornières. Les tubes et profilés peuvent être obtenus par les méthodes courantes, bien que le tréfilage à froid semble donner les meilleurs résultats quant à la résistance mécanique. On fait passer le métal à froid à travers les filières à l'aide de puissantes presses hydrauliques qui peuvent exercer sur l'aluminium une pression de 230 kilogrammes par millimètre carré. La résistance est ainsi accrue dans des proportions remarquables ; le resserrement moléculaire produit par la compression se traduit d'ailleurs par une augmentation sensible de la densité du métal. En outre, l'énorme travail auquel est soumis l'aluminium pour passer dans les filières l'échauffe à un tel point qu'il n'a pas besoin d'être recuit et qu'il accuse un allongement satisfaisant, soit 12 à 15 $^0/_0$ avant rupture.

Les barres et tôles d'aluminium se fabriquent par laminage depuis la tôle de 5 millimètres jusqu'aux feuilles les plus minces qui rentrent dans la catégorie des papiers métalliques. La tôlerie et la chaudronnerie d'aluminium remplacent depuis plusieurs années la chaudronnerie de cuivre dans nombre d'applications. Les tôles sont employées dans les contructions légères et la carrosserie : roues de camions automobibles, carters de moteurs. etc.

Applications diverses. — Une industrie relativement récente de l'aluminium est celle du *papier* et de la *poudre* d'aluminium, les deux fabrications étant liées l'une à l'autre. On part d'un lingot qu'on lamine jusqu'à obtenir, après six passes, des feuilles n'ayant que 4/100es de millimètre d'épaisseur. Par battage ou laminage on arrive à 1/100e de millimètre. La poudre est fabriquée à l'aide des tombées de coupe des feuilles qu'on pilonne jusqu'à obtenir des paillettes n'ayant que quelques millièmes de millimètre d'épaisseur. Son principal emploi est la préparation des *peintures anti-*

rouille qui permettent d'effectuer à froid un dépôt d'aluminium sur des constructions métalliques. Grâce au coefficient de dilatation élevé de ce métal, elles ne se craquellent pas sous l'influence de la chaleur ; elles servent notamment au recouvrement des conduites d'eau et de gaz, des récipients de grande dimension et des boîtes utilisées dans l'industrie alimentaire.

Les papiers dits *métallisés à l'aluminium* sont fabriqués à l'aide de parchemin artificiel recouvert d'une légère couche de solution de résine. Après avoir chauffé le papier jusqu'au ramollissement de cette dernière, on le recouvre de poudre d'aluminium : l'adhérence est obtenue à l'aide d'une légère pression mécanique. Les feuilles ainsi obtenues ont la souplesse des feuilles d'étain, sont imperméables à l'air et à l'humidité et peuvent concurrencer le papier d'étain pour ses principaux usages alimentaires.

Pour les usages domestiques (quincaillerie et bimbeloterie), l'aluminium se substitue de plus en plus au cuivre, aux alliages blancs et même au fer. Les ustensiles de ménage en aluminium sont fabriqués en partant du métal, soit moulé, soit estampé ; l'un et l'autre procédés donnent de bons résultats. Sa haute conductibilité, son faible pouvoir émissif et sa grande chaleur spécifique justifient ses applications, qui sont certainement les plus populaires de l'aluminium ; ce métal, en outre, offre toutes les garanties au point de vue de l'hygiène et de la salubrité. L'entretien des ustensiles en aluminium est très simple et facile, à la condition d'éviter le contact des cristaux de soude ou solutions alcalines.

Les industries de la laiterie et de la brasserie font un usage courant de récipients en ce métal ; le lait frais ou aigri, les vins rouges et blancs, les moûts fermentés ne l'attaquent pas. Par contre, le bicarbonate de soude en solution à 1/10e l'attaque, ainsi que les sulfates de calcium et de magnésium. Il en est donc de même d'un grand nombre d'eaux minérales bicarbonatées sodiques et calciques.

L'*industrie chimique* utilise l'aluminium pour la fabrication de plusieurs explosifs (ammonal, Prométhée III), de l'hydrogène pur (hydrogénite), des photo-poudres à l'aluminium pouvant concurrencer le magnésium, etc. Les procédés de métallisation Schoop permettent de déposer ce métal sur des matières quelconques

(plâtre, bois, verre, etc.) et d'obtenir ainsi des fermetures hermétiques (capsulage des bouteilles). Certaines applications emploient l'aluminium nickelé ou recouvert d'autres métaux : cuivre, argent, or, fer. Ces dépôts s'obtiennent assez facilement bien que nécessitant des tours de main spéciaux.

Ajoutons que Nicolardot a indiqué un procédé très simple pour distinguer rapidement l'aluminium pur de ses alliages : on nettoie le métal avec un abrasif quelconque, puis on badigeonne la surface mise à nu avec une solution contenant 1 gramme de chlorure ou de cyanure mercurique par litre d'eau. Sur le métal pur, on constate une poussée rapide de petits filaments blancs d'alumine, tandis qu'un alliage renfermant seulement 3 $^0/_0$ de cuivre reste inaltéré.

Bronzes d'aluminium. — On donne ce nom aux alliages *cuivre-aluminium*. Les bronzes à l'aluminium sont des alliages

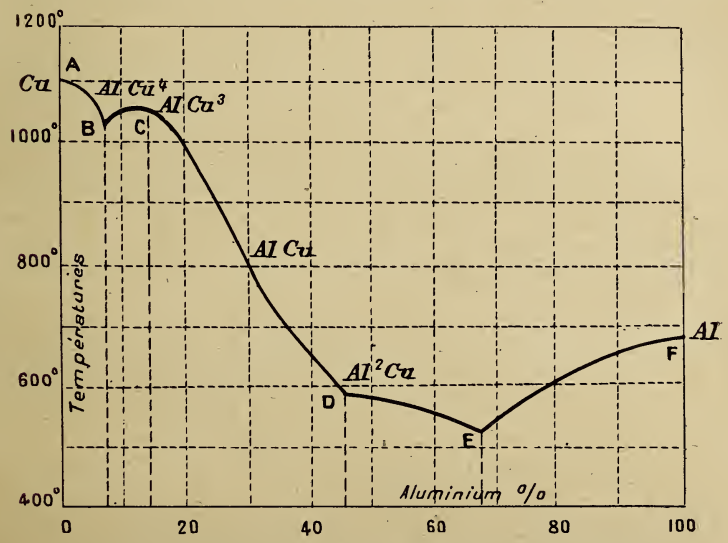


Fig. 162. — Courbe de fusibilité des alliages cuivre-aluminium.

cuivre-étain, c'est-à-dire des bronzes ordinaires, additionnés d'une faible quantité d'aluminium. Sous le nom de *bronzes complexes à*

l'aluminium, on désigne des alliages cuivre-aluminium auxquels on a ajouté un ou plusieurs éléments et destinés à certaines applications spéciales.

Les *bronzes d'aluminium* renferment plusieurs combinaisons définies, entre autres Al^2Cu, AlCu, $AlCu^3$, $AlCu^4$, qui ont pu être étudiées et isolées par H. Le Chatelier, Pouschine, Guillet, Carpentier et Edwards. Elles sont assez nettement mises en évidence par la courbe de fusibilité (*fig.* 162) qui montre une courbe AB fortement incurvée, une branche BD accusant un maximum en C et deux autres branches DE et EF.

Propriétés. — Tous ces alliages possèdent une belle couleur or, jusqu'à 14 % d'aluminium. Pour des pourcentages supérieurs, ils sont gris ou blanc d'argent. Leur résistivité électrique croît jusqu'à 9,5 % d'aluminium et décroît ensuite ; l'alliage à 14 % Al a sensiblement la même résistivité que l'aluminium pur.

Au point de vue de la résistance mécanique, l'alliage le plus intéressant est celui à 9-10 % d'aluminium qui, simplement fondu, présente les analogies les plus grandes avec l'acier Bessemer de Suède à 0,35 % de carbone. La résistance chimique de ces alliages est remarquable et les rend aptes à la fabrication d'objets destinés aux usages domestiques et maritimes. Différents essais effectués sur des bronzes contenant de 3 à 10 % d'aluminium et immergés dans de l'eau de mer ont montré qu'ils se comportent mieux que le métal Muntz (alliage cuivre-zinc-étain) et le laiton naval (laiton à 2 % d'étain); mis en contact avec l'acier, ils n'éprouvent aucune altération après quatre mois. Les bronzes renfermant un très fort pourcentage d'aluminium (90 à 97 %) ne se conservent pas aussi bien que ceux à 10 %. Voici en effet les résultats obtenus avec l'alliage à 10 % Al et divers autres échantillons :

Bronze à 10 % d'aluminium	$0^{mmgr},4$
Métal Muntz	0,7
Bronze à 1 % d'aluminium	1,2
Cuivre	1,3
Fer	4,5

Ces chiffres correspondent à la perte de poids, exprimée en mil-

ligrammes par centimètre carré de surface, après un mois de séjour dans l'eau de mer. On voit que le bronze à 10 % d'aluminium occupe le premier rang.

Il en est de même pour les usages culinaires. L'eau ordinaire additionnée d'acides organiques bouillants n'attaque pas sensiblement les bronzes à haute teneur en aluminium; des plaques immergées successivement dans des solutions bouillantes d'acide oxalique à 1 %, d'acide acétique à 1 % et d'acide citrique à 2 % (les plus fortement concentrées qu'on puisse rencontrer dans les aliments) ont manifesté une perte insensible après six heures d'immersion, ce qui montre leur grande résistance à la corrosion.

Fabrication. — La fabrication de ces alliages s'effectue de différentes façons. Le procédé le plus simple est l'union par fusion des deux éléments, cuivre et aluminium, aussi purs que possible. On commence par fondre le cuivre svec les précautions nécessaires pour éviter son oxydation, puis on ajoute l'aluminium. On agite avec une tige de graphite pour empêcher ce dernier métal de s'isoler à la surface du bain. La double fusion permet d'obtenir des alliages plus résistants, l'alumine formée au cours de la première opération pouvant ainsi être extraite aisément en remontant au niveau du liquide fondu.

On peut également réduire l'oxyde de cuivre par l'aluminium d'après la méthode aluminothermique, mais on est limité par la non-inflammabilité du mélange à partir d'un certain pourcentage d'aluminium.

Dans le procédé Cowles, on réduit l'alumine par le charbon en présence du cuivre, comme pour la fabrication du ferro-aluminium. L'appareil employé est un four électrique rectangulaire à résistance. La charge consiste en un mélange de corindon (ou de bauxite), de charbon et de grenaille de cuivre. L'alliage peut être recueilli par coulée ou à l'état solide à la fin de l'opération. On prépare surtout par cette méthode les bronzes à 9-11 % d'aluminium.

Le procédé Héroult diffère du procédé Cowles par le mode opératoire et la forme du four : celui-ci est vertical avec électrode supérieure mobile. On introduit d'abord le cuivre, puis, ce métal une fois fondu, la quantité d'alumine nécessaire.

Le bronze est ainsi formé directement, mais la consommation d'électrodes est assez importante. L'opération peut être rendue continue si l'on a soin de faire évacuer l'alliage par un trou de coulée au fur et à mesure de sa formation ; il suffit d'alimenter continuellement le four à l'aide du mélange des matières premières, cuivre et alumine.

Utilisation industrielle. — Le bronze d'aluminium est susceptible de nombreuses applications concurremment au cuivre et au nickel. Sa belle couleur or, sa grande résistance à la corrosion et ses propriétés mécaniques lui réserveront dans un avenir prochain une certaine importance industrielle. Son prix est à peine supérieur à celui du cuivre et inférieur à celui du nickel. Les alliages riches en cuivre (88 à 96 % Cu) sont vendus généralement comme bronzes d'aluminium ; ceux riches en aluminium (2 à 6 % Cu) sont vendus comme aluminium et servent surtout dans les constructions mécaniques et l'automobile ; leurs principales impuretés sont le fer et le silicium. Nous donnons ci-dessous l'analyse de deux bronzes riches :

	N° 1	N° 2
Aluminium	95,7 %	97 %
Cuivre	4,1	2,70
Silicium	0,32	0,19
Fer	0,07	0,20

L'alliage à 10 % d'aluminium sert pour la fabrication de pièces de machines (valves, boulons) nécessitant une grande résistance à l'usure par le frottement. On l'utilise aussi pour les ressorts et les coussinets d'excentriques. Pour ce dernier emploi, l'alliage à 7,6 % de cuivre est cependant préférable, car son prix de revient est plus faible que celui de l'antifriction habituel (alliage Cu-Sn-Sb) et ses qualités mécaniques (usure) supérieures à celles de cet alliage. Pour les usages domestiques, le bronze riche présente sur le cuivre l'avantage de ne pas former de vert-de-gris et sur le nickel celui de ne pas contenir d'arsenic. A volume égal, il ne pèse guère que le tiers environ du fer, du cuivre et du nickel.

Parmi les bronzes complexes à l'aluminium, il convient de citer ceux à l'aluminium et au fer ; à l'aluminium et au manganèse

(Cu-Al-Mn), remarquables par leurs propriétés magnétiques malgré l'absence totale de fer ; le *duralumin* ou *duraluminium* (Cu-Al-Mg); le duralum (Cu-Al-Mg avec traces de phosphore); les bronzes à l'aluminium et au tungstène (Al-Cu-Tu), employés surtout pour la fabrication des pièces mécaniques dures et résistantes; les bronzes à l'aluminium et au vanadium (Al-Cu-Va). L'*or de Nuremberg* a la composition suivante :

Aluminium	7,5 %
Cuivre	90
Or	2,5

Il possède la teinte de l'or et est utilisé en bijouterie.

Laitons et maillechorts à l'aluminium. — Les *laitons à l'aluminium* sont des alliages ternaires cuivre-zinc-aluminium résultant de la substitution de l'aluminium à quelques centièmes de zinc. On les obtient industriellement par union directe des trois éléments, mais on remplace souvent l'aluminium par le cupro-aluminium. Le laiton de Froges, le bronze Roma, le métal Delta, la macadamite, les alliages Cothias sont des laitons plus ou moins complexes à l'aluminium renfermant, en outre, une proportion plus ou moins importante de silicium, étain, fer, plomb, etc.

Les *maillechorts à l'aluminium* se différencient des alliages précédents par la présence d'une certaine quantité de nickel. L'*argent d'aluminium*, employé pour la fabrication des leviers et fléaux de balance, présente la composition suivante :

Cuivre	57 %
Zinc	20
Nickel	20
Aluminium	3

Il possède une grande dureté, est très tenace, prend un beau poli et résiste à l'oxydation.

De nombreux maillechorts à l'aluminium servent pour la fabrication des pièces mécaniques et d'outillage, des appareils électriques de laboratoire. Les maillechorts complexes ont des emplois spéciaux. C'est ainsi que l'alliage répondant à la composition ci-dessous :

Aluminium	4 %
Nickel	88
Chrome	8

sert pour la fabrication des rhéostats électriques.

On prépare aussi industriellement des laitons fer-nickel-cuivre-aluminium-silicium et cuivre-nickel-zinc-chrome-aluminium; ils se signalent surtout par une ténacité très élevée, supérieure à celle des laitons ordinaires.

Alliages d'aluminium et de zinc. — Les applications de ces alliages sont limitées par leur fragilité sous l'influence de chocs répétés; ils deviennent alors cristallins et cassants. Les ruptures de carters d'automobiles, pour la fabrication desquels on les utilise, sont dues, soit à des vibrations continues, soit, le plus souvent, à des chocs violents résultant, par exemple, de la rupture d'une bielle. Les déchirures provoquées par ces accidents ne sont accompagnées d'aucune déformation sensible de la zone avoisinante, ce qui met en évidence le peu de souplesse de l'alliage. La température diminue du reste sa ténacité et augmente encore sa fragilité; sa dureté présente un minimum à 30 % environ d'aluminium, encadré par deux maxima à 20 et 50 % de ce métal.

La résistance chimique de ces alliages est moins élevée que celle de l'aluminium pur. La potasse caustique et l'acide chlorhydrique les attaquent avec facilité. Ils sont inoxydables à la température ordinaire et ni l'air sec ni l'air humide ne les attaquent. Ils ne décomposent pas l'eau pure ni celle contenant des traces de chlorure de sodium, mais décomposent celle renfermant du sulfate de cuivre; la dissolution de sulfate de zinc n'est attaquée que plus lentement. L'ordre et l'activité de ces décompositions correspondent à l'exothermie des solutions, la plus exothermique (sulfate de zinc) étant plus difficilement décomposable que la moins exothermique (sulfate de cuivre); il y a dégagement d'hydrogène. Les alliages aluminium-magnésium manifestent la même réaction.

On prépare les alliages aluminium-zinc par le mélange direct des deux métaux fondus. Mais en raison de l'absorption facile du

silicium par l'aluminium, il est préférable de ne pas effectuer la fusion dans un creuset en argile ou en graphite ordinaire avec agglomérant argileux. Le graphite pur artificiel convient par contre parfaitement. Toutefois, il ne faut pas dépasser 700°, car au-dessus de cette température, l'aluminium absorbe du carbone en quantité appréciable et risque de se transformer partiellement en carbure.

Les alliages les plus couramment employés dans l'industrie sont ceux titrant de 5 à 30 % de zinc (*fig.* 163) ; ils se moulent aisément, ce qui les fait parfois utiliser pour l'ornementation. Jusqu'à 15 % de zinc, ils sont très malléables et se laissent aisément travailler. A 30 % de zinc, on a un alliage dur. Les alliages destinés à être laminés ou étirés ne doivent renfermer guère plus de 16 à 17 % de zinc.

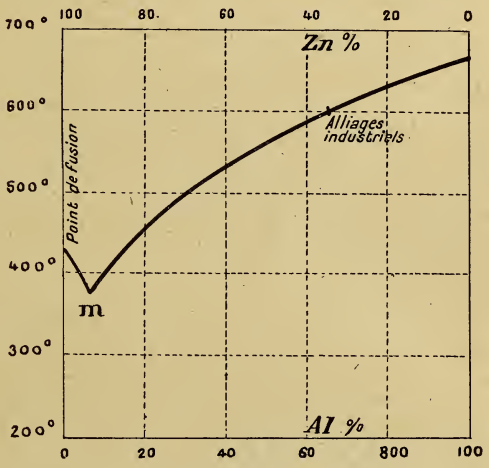


Fig. 163. — Courbe des points de fusion des alliages zinc-aluminium.

Sous le nom de *ziskon*, on désigne un alliage contenant 25 % de zinc et 75 % d'aluminium, employé pour la construction des instruments de précision; sa densité est de 3,35. L'*alzinc* contient deux parties d'aluminium pour une de zinc ; on l'utilise en fonderie et pour remplacer le laiton. L'alliage à 5 % Al et 95 % Zn sert pour la fabrication de certaines pièces de gramophone.

Plusieurs alliages zinc-aluminium ont trouvé aussi récemment leur emploi dans la construction des aéroplanes pour la fabrication des petites pièces coulées. Pour cette application, il est indispensable, en effet, de recourir à des pièces matricées, cette opération s'effectuant très bien tant qu'on ne dépasse pas 20 % de zinc. Pour

les carters d'automobile, pièces de machines, moulages résistants et légers, etc., on emploie également des alliages zinc-aluminium, et notamment les deux suivants :

	N° 1	N° 2
Aluminium	85 %	90 %
Zinc	15	10

Ils peuvent contenir, en outre, de 0,5 à 1 % de cuivre avec, comme principale impureté, des traces de silicium.

La soudure de ces alliages présente les mêmes difficultés que celle de l'aluminium pur, c'est-à-dire qu'on doit employer le même fondant pour la destruction de l'alumine. Avant l'opération, les bords à réunir doivent être chanfreinés et grattés à vif. On peut arrêter les cassures, pour éviter leur prolongement au réchauffage préalable, en perçant à leur extrémité un trou qu'on bouche ensuite par soudure autogène. Le métal d'apport peut être fondu dans des déchets d'alliages ayant sensiblement la même composition ou être préparé à l'aide d'un mélange de zinc (10 %), aluminium (88 %) et cuivre (2 %).

Alliages d'aluminium et de magnésium. — Ce sont des alliages légers par excellence (2,49 à 2,51). Leur préparation n'est pas exempte de difficultés lorsqu'on procède par l'union simple des éléments fondus : la très faible densité du magnésium rend difficile le mélange des deux métaux et, en outre, sa facilité de combustion au contact de l'air oblige à des dispositifs spéciaux. Les alliages fondus peuvent être coulés en baguettes de 9 à 10 millimètres de diamètre ; l'état pâteux des alliages riches en aluminium (60 à 85 % Al) ne permet pas de couler en baguettes plus minces.

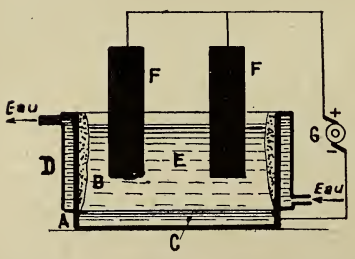


Fig. 164. — Four à électrolyse pour la préparation des alliages aluminium-magnésium.

Un procédé récent de préparation repose sur l'électrolyse d'un bain fondu de magnésie ou d'oxychlorure de magnésium dissous dans du fluorure double de magnésium et de lithium. L'appareil

comprend (*fig.* 164) un récipient A en fer refroidi extérieurement par une circulation d'eau D. Il se produit à l'intérieur du récipient un dépôt B d'électrolyte qui protège l'appareil contre l'attaque de ce dernier E à l'état fondu. Les anodes F, en charbon, sont reliées à la machine génératrice de courant. La cathode C, en aluminium fondu, est reliée à l'autre pôle.

Au point de vue de leurs emplois, les alliages d'aluminium et de magnésium sont surtout connus sous le nom de *magnalium*. Ils ont reçu dans ces dernières années des applications importantes, comme alliages légers, dans la batterie de cuisine, la fabrication de certaines pièces de métiers de filature et de machines-outils, la sellerie, la chirurgie, les appareils de mesure. Ils présentent de nombreuses qualités : ils résistent à l'oxydation et à l'humidité beaucoup mieux que les métaux légers, ne sont pas attaqués par l'ammoniaque, l'acide carbonique, les acides organiques. Entre 5 et 30 % de magnésium, ils possèdent sensiblement les mêmes propriétés mécaniques que le laiton ordinaire. La dureté croît avec le pourcentage de magnésium. Entre 30 et 50 % de magnésium, le magnalium est dur et cassant, mais prend alors un poli remarquable, ce qui l'a fait proposer comme métal à miroir, concurremment à l'acier et à l'argent.

Alliages de l'aluminium avec l'étain, le plomb et l'antimoine. — Les *alliages d'aluminium et d'étain* ont été proposés, dès 1884, par Bourbouze pour la fabrication d'objets durs et résistants, quoique suffisamment malléables, notamment les deux suivants :

Aluminium	83,3 %	90,9 %
Étain	16,7	9,1

Leur résistance à la rupture peut atteindre 36 à 38 kilogrammes. L'alliage à 9,1 % Sn jouit d'une malléabilité et d'une dureté telles que dix balles de revolver d'ordonnance, tirées à 10 mètres sur une plaque de 4 millimètres d'épaisseur formée de cet alliage ne donnent lieu, à incidence normale, qu'à de fortes dépressions; à 45° il se produit de simples mouchetés, mais dans aucun cas la plaque n'est percée. A épaisseurs égales, son poids n'est que le

tiers de celui d'une plaque semblable en acier chromé. Son seul inconvénient est de s'altérer assez facilement à l'air par l'action des agents atmosphériques. L'alliage à 3 °/₀ d'étain présente une grande facilité de moulage; on l'utilise pour l'ornementation.

Les *alliages d'aluminium et de plomb* sont cassants et grenus; la grande différence de densité des deux métaux s'oppose du reste à l'obtention d'alliages homogènes. Il en est de même des *alliages d'aluminium et de bismuth* qui paraissent possibles seulement à partir de 70 °/₀ d'aluminium. Il faut agiter continuellement le mélange surtout avant de couler; on obtient alors des alliages assez homogènes, malléables, moins fusibles que l'aluminium et se laissant plus facilement que ce dernier attaquer par la potasse.

Les *alliages d'aluminium et d'antimoine* riches en aluminium sont caractérisés par leur grande malléabilité; ils se laissent limer difficilement et le recuit les rend cassants. Ils sont inoxydables à la température ordinaire et à l'air sec. La potasse et l'acide sulfurique les attaquent moins que l'aluminium pur. L'acide chlorhydrique agit au contraire très énergiquement, quelle que soit la proportion des éléments constituants.

Alliages d'aluminium et de nickel. — Le nickel est le métal le plus généralement employé pour durcir l'aluminium. L'union de ces deux métaux donne des alliages ayant une résistance mécanique de deux à trois fois supérieure à celle de l'aluminium pur; ils sont plus blancs et plus brillants que ce dernier tout en étant aussi inaltérables. C'est autour de 2 °/₀ de nickel que ces alliages possèdent la ténacité maximum. Les alliages très riches (85 à 95 °/₀) sont si durs qu'on ne peut même pas les travailler avec des limes en acier au chrome sans qu'il y ait entraînement de fer; ils sont cependant inaltérables. On emploie les alliages à faible teneur en nickel, concurremment à l'aluminium pur, pour la fabrication de nombreux objets d'usage courant : tôles, tubes, fils pour ligatures, profilés, etc. A l'état fondu, on les utilise pour le bâtiment, la quincaillerie, la décoration artistique, les médailles. Ils sont fréquemment additionnés d'une certaine quantité de cuivre et rentrent alors dans la catégorie des maillechorts.

Alliages avec les métaux rares ou spéciaux. — Les *alliages d'aluminium et d'argent* sont employés pour les appareils de physique et les fléaux de balances de précision; l'alliage à 3 % Ag et 97 % Al est celui qui sert le plus à cet usage. L'alliage à 5 % Ag a été proposé pour la fabrication de la monnaie divisionnaire.

L'*argental* contient de faibles quantités d'argent allié à l'aluminium. On l'emploie en horlogerie et en orfèvrerie; il est blanc comme l'argent pur et non bleuté comme l'aluminium. Les alcalis et l'acide nitrique n'ont aucune action sur lui; l'air humide ne l'attaque pas. Il se laisse travailler avec facilité; on peut le fondre, le mouler, le tourner aisément. Sa ductilité est suffisante pour permettre de l'étirer en fils très fins.

Le *bronze or-aluminium*, employé en bijouterie, a la composition suivante :

Aluminium	22 %
Or	78

Il possède une belle couleur pourpre et est inoxydable.

Les *alliages platine-aluminium* sont employés concurremment au platine pur (v. p. 347).

Certains *alliages d'aluminium et de manganèse* (p. 348) sont utilisés pour la carrosserie et l'automobile.

Les *alliages d'aluminium et de chrome* (p. 347) sont remarquables par leur dureté. Aussi les emploie-t-on surtout pour la fabrication des pièces devant subir des frottements continuels. Ils sont parfois ajoutés à l'acier pour augmenter ses qualités mécaniques.

Les *alliages d'aluminium et de tungstène* (p. 349) possèdent aussi une grande dureté. Le *wolframinium* (de WOLFRAM, minerai de tungstène, et ALUMINIUM) et le *partinium* (du nom de son inventeur, Partin) sont formés d'aluminium et de tungstène, additionnés d'une plus ou moins grande quantité de cuivre.

L'*alliage aluminium-vanadium* à 3 % de vanadium est très léger, très résistant et très sonore. Cette dernière propriété le rend intéressant pour la fabrication des instruments de musique.

CHAPITRE VI

FONTES ET ACIERS ÉLECTROTHERMIQUES

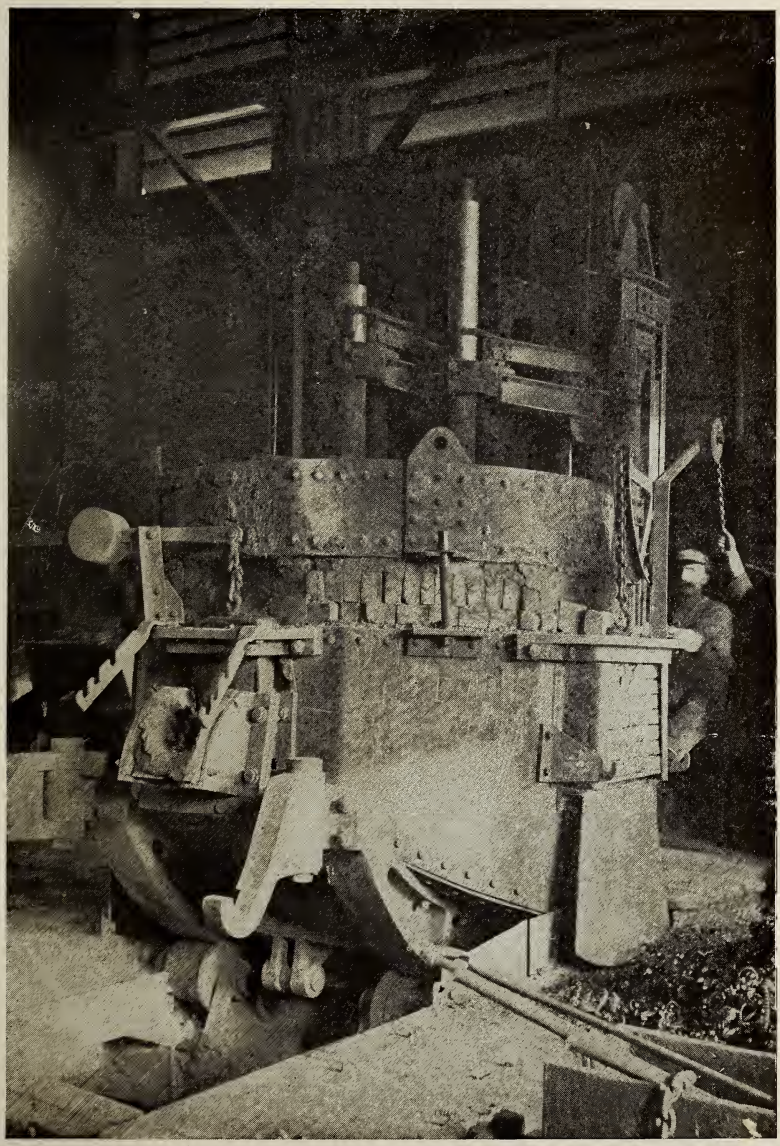
Généralités. — C'est vraisemblablement au Français Pichon qu'est due la première tentative de réduction électrothermique des minerais de fer pour l'obtention de ce métal. Dans son brevet de 1853, il spécifiait « l'application économique de la lumière électrique à la métallurgie du fer pour fondre et réduire toute espèce de minerais ». Son appareil consistait en un simple four à arc de grandes dimensions comprenant deux paires d'électrodes en charbon placées l'une au-dessous de l'autre; le minerai, plus ou moins pulvérisé, tombait au sein des arcs, puis, une fois fondu et réduit, se réunissait dans un creuset où on recueillait le métal.

Le four Pichon fut imité en Angleterre par Johnson, mais ces deux premiers appareils n'eurent pas de succès industriel.

En 1862, l'Anglais Monckton indiqua la carburation électrique pour la fabrication de l'acier; mais les moyens dont on disposait à cette époque pour produire l'énergie électrique ne permirent pas d'étendre à l'industrie les appareils imaginés.

En 1878, apparaissent les fours de Lane Fox, Edwars, Lontin et Bertin, et, en 1879, le four Siemens qui figura à l'Exposition internationale d'Electricité de 1881; ce dernier appareil possédait deux électrodes verticales, l'une supérieure, mobile et en charbon, l'autre fixe et en métal refroidi par une circulation d'eau.

Les fours de Menges, Cross, Reuleaux, qui s'étendent de 1885 à 1887, ne sont restés qu'à l'état de projet; ils se rapprochent plus ou moins des hauts-fourneaux actuels comme forme extérieure. A peu près à la même époque parut en Italie le premier appareil



Four électrique à acier Héroult : type triphasé.

à induction pour la fusion du fer et de l'acier, dû à Ferranti, puis les fours à arc et résistance de De Laval (1892) pour l'affinage de l'acier, d'Urbanitzky (1893), de Taussig (1894), etc. Mais c'est avec l'année 1898 qu'on voit éclore la première période industrielle de l'électrométallurgie du fer avec les essais et les appareils méthodiquement étudiés de Stassano, Gin et Leleux, Keller, Héroult, en vue de la production en grand de la fonte et de l'acier par l'emploi exclusif du four électrique. Le four Kjellin, installé en 1899 à Gysinge (Suède) par le métallurgiste Bénédicks, eut un certain succès; c'était le premier four industriel à induction dérivé de celui de Ferranti permettant d'obtenir des coulées d'acier de bonne qualité. En 1900, l'ingénieur français Héroult, déjà familiarisé avec l'emploi du four électrique par ses travaux sur l'aluminium et les alliages ferro-métalliques (ferro-chrome, ferro-silicium, etc.), imagina un four à deux électrodes verticales, c'est-à-dire à sole non conductrice, applicable à la réduction des minerais et à la production de l'acier. Le « bessemer électrique Héroult » fonctionne encore actuellement dans d'excellentes conditions et est installé dans de nombreuses aciéries françaises et étrangères. Aussi Héroult doit-il être considéré comme le promoteur de l'électrosidérurgie pratique, et c'est depuis ses essais industriels, tentés d'abord dans les usines de la Société électrométallurgique française à La Praz (Savoie), que les grandes aciéries se sont préoccupées de cette importante question. L'acier électrique est aujourd'hui de production courante grâce à ses qualités et aux avantages de sa fabrication.

Les fours à électrodes de Girod, Keller, Chaplet, ceux à induction de Röchling, Charpy (Montluçon), Saladin-Schneider, etc., qui caractérisent la période actuelle, à partir de 1900, ont été ou sont utilisés dans de nombreuses usines tant en France qu'à l'étranger et donnent d'excellents aciers.

La fabrication électrique de l'*acier* peut donc être considérée comme résolue industriellement. En ce qui concerne la *fonte*, il faut tenir compte de la proximité plus ou moins grande des gisements et des usines, de la richesse des régions d'exploitation en houille blanche facile à capter, de l'éloignement des centres ordinaires de production minérale et de combustible, etc. Le courant

électrique a ici plusieurs rôles importants : il sert à la fois à échauffer les matières en réaction, à liquéfier la fonte produite et le laitier, à les porter à leur température de sortie, à dégager l'eau et l'acide carbonique du mélange à réduire ; il doit de plus compenser les pertes dues aux calories perdues par l'eau de refroidissement des électrodes et par le rayonnement du four.

Quoi qu'il en soit, on peut dire qu'actuellement il existe des appareils plus ou moins rapprochés des hauts-fourneaux et pouvant être utilisés pour la production industrielle de la fonte. La démonstration de la possibilité pratique et économique d'arriver à ce résultat est due au Canada qui, en 1903, envoya en Europe une mission chargée de suivre et de commenter des essais de fusion poursuivis en France : ces essais ont été effectués à Livet (Isère) avec un four Keller et à Froges (Isère) avec un four Héroult. Une installation fut ensuite créée au Canada, à Sault-Sainte-Marie, et coula pendant quelques mois 55 tonnes de fonte.

Les essais effectués de 1906 à 1908 montrèrent la possibilité de la production de la fonte électrique sous certaines conditions.

Les expériences canadiennes ont été suivies par des séries d'essais effectués en Suède, à Domnarfvet de 1907 à 1909 et à Trollhättan de 1910 à 1912; les appareils utilisés, dus aux ingénieurs suédois Lindblad, Stälhane et Grönvall, sont de types un peu différents tant au point de vue des dimensions que de la forme et de la disposition des électrodes. Le dernier modèle, adopté par la « Jernkonteret », puissante association de maîtres de forge suédois, a donné des résultats tels que plusieurs hauts-fourneaux ont été installés depuis cette époque dans différents centres industriels de Suède (Hagfors), de Norvège (Tinfos, Illefos, Hardanger, Arendal), de Suisse et des Etats-Unis où ils fonctionnent actuellement dans des conditions satisfaisantes.

Quant au *fer électrolytique*, connu depuis 1860, il n'appartient au domaine industriel que depuis 1915. La Société « Le Fer » paraît avoir résolu le problème de cette fabrication. Grâce à de fortes densités de courant, les procédés électrolytiques permettent en effet d'obtenir du fer pur malléable et de fabriquer directement des objets manufacturés.

En somme, l'emploi de l'énergie électrique dans la métallurgie

du fer, qu'il s'agisse de fer pur, de fonte ou d'acier, est aujourd'hui sorti du domaine du laboratoire pour vivre au sein des réalités pratiques. Il est cependant certain que l'industrie électrométallurgique encore en évolution amènera de nouveaux progrès dans cette branche si importante de la sidérurgie. A ce titre, l'attention des chercheurs et des électrométallurgistes devra nécessairement se porter sur la question du *rendement*, aussi utile à élucider que celle de la *technique* des procédés ; ces deux points de vue ne sont du reste pas incompatibles, mais doivent au contraire, par des essais répétés et méthodiques, aboutir fatalement au succès [1].

§ I. — FONTES ÉLECTROTHERMIQUES

Fours Héroult. — Les essais d'Héroult sur la production électrothermique de la fonte remontent à 1900. Les premiers fours employés étaient à deux électrodes mobiles. On a ensuite utilisé des fours à sole conductrice, puis des fours triphasés. Les résultats obtenus, sans avoir donné entière satisfaction, ont cependant été jugés suffisants pour permettre une exploitation industrielle. Le processus suivi comme donnant les meilleurs résultats était le suivant : chauffage préliminaire du minerai par les gaz combustibles dégagés du four, réduction partielle du minerai par le courant d'oxyde de carbone, fusion et réduction en présence de charbon en utilisant la chaleur développée par le courant électrique. La marche de l'opération est continue et on coule de temps à autre la fonte et le laitier comme dans un haut-fourneau.

Expériences canadiennes. — Les essais poursuivis à Sault-Sainte-Marie (Canada) ont été effectués à la suite des résultats constatés en France par la mission envoyée par le Gouvernement du Dominion. Ils avaient principalement pour but de démontrer la possibilité :

1° D'employer, comme réducteur à la place du coke, du charbon de bois fabriqué avec des déchets de scierie ou des matières de seconde qualité;

[1] Pour plus de détails sur cette question, voir notre ouvrage *L'Electrométallurgie du fer et de ses alliages*, in-8°, Dunod et Pinat, éditeurs, Paris, 1919.

2° D'obtenir des fontes renfermant de très faibles quantités de soufre à l'aide de minerais assez riches en cet élément;

3° De pouvoir utiliser des minerais assez conducteurs du courant électrique, tels que la magnétite Fe^3O^4.

Le premier four employé à cet effet (*fig.* 165) était une simple boîte métallique à revêtement latéral intérieur réfractaire, à profil formé de deux troncs de cône accolés par leur grande base. Cette boîte renfermait les matières à réduire : le courant arrivait par une électrode suspendue et sortait par la sole constituée par un pisé de carbone graphitique. La consommation de charbon de bois avec des lits de fusion rendant aux environs de 50 % varia de 450 à 515 kilogrammes par tonne de fonte; la dépense d'électrodes put être abaissée à 9 kilogrammes; le kilowatt-an conduisit à des productions annuelles de 4 tonnes et demie à 5 tonnes 7.

Les fours utilisés ont été perfectionnés, non seulement au cours même des essais, mais aussi après les expériences en vue d'arriver à un type industriel intéressant.

Nous donnons ci-dessous quelques caractéristiques de ces appareils :

Diamètre total		$1^m,22$
Diamètre intérieur à la partie supérieure		0,76
— au milieu		0,80
— à la partie inférieure		0,60
Hauteur de la cuve		0,80
— du creuset		2,80
Électrode	Longueur de côté	0,40
	Longueur totale	1,80

La puissance dépensée était de 225 kilowatts environ et la tension de 50 volts. Les résultats obtenus ont montré qu'un four de ce système convenablement agencé peut donner de la fonte dans de bonnes conditions économiques. On l'a du reste utilisé, non seulement pour la production de la fonte ordinaire, mais aussi pour la fabrication de la fonte nickelifère (V. Ferro-nickel, p. 439) à la suite d'essais entrepris au Canada par la « Lake Superior Power C° » et qui donnèrent toutes satisfactions.

Le mélange intime de minerai, combustible et fondant (calcaire ou siliceux), se faisait préalablement au chargement. Pour l'héma-

tite et la magnétite, on a employé les poids suivants, en kilogrammes :

	Hématite.	Magnétite.	
Minerai	90,7	181,4	181,4
Briquettes	27,2	»	»
Charbon de bois	»	56,7	56,7
Calcaire	22,7	12,2	20,4
Quartz	»	»	2,3

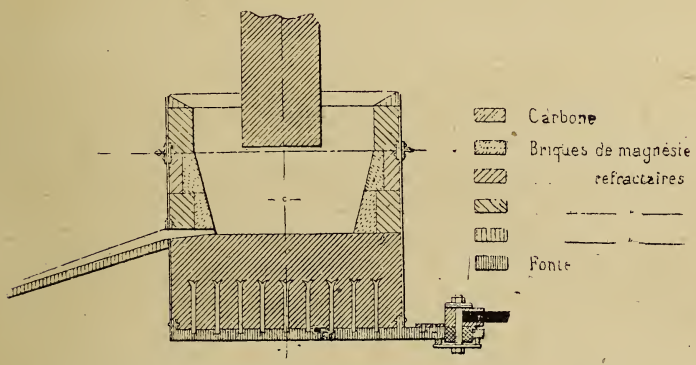


Fig. 165. — Four Héroult pour fonte, de Sault-Sainte-Marie (Canada).

Voici, d'autre part, les analyses de fontes obtenues :

	Fonte d'hématite.	Fonte de magnétite.	
Carbone total	4,64 %	5,18 %	4,40 %
Carbone graphitique	3,80	»	3,87
Silicium	0,90	1,30	1,22
Manganèse	0,12	»	0,07
Soufre	0,022	0,02	0,006
Phosphore	0,024	0,029	0,047

D'après ce qui précède, on peut établir approximativement comme suit le prix de revient d'une tonne de fonte électrique pour une installation pouvant produire 120 tonnes par jour, soit 43.200 tonnes d'une marche annuelle de 360 jours :

Minerai à 55 % de fer : 2.000 kilog. à 7 fr. 50...	15fr,0
Charbon de bois : 540 kilog. à 30 fr. la tonne....	16 ,2
Castine.....	1 ,0
Électrodes.....	2 ,0
Salaires.....	5 ,5
Énergie électrique.....	13 ,7
Divers.	5
TOTAL.....	58fr,4

L'installation coûterait environ 3.800.000 fr. dont 2.700.000 francs environ pour l'aménagement de la station électrique représentant approximativement 10.000 chevaux.

Fours californiens Noble-Héroult. — Les résultats obtenus à Sault-Sainte-Marie ont conduit à des études assez nombreuses et assez variées à l'aide de fours de genres différents en vue d'utiliser l'oxyde de carbone de la meilleure façon possible en lui faisant traverser le minerai et en le brûlant à l'aide de dispositifs spéciaux.

Le four installé à Pitt-River (Californie) se rapproche assez sensiblement des hauts-fourneaux électriques suédois de Trollhättan que nous étudierons plus loin. C'est encore un four triphasé à six électrodes E (*fig.* 166); ses caractéristiques sont les suivantes :

Puissance maximum..	en chevaux.....	2.040 ch.
	en kilowatts.....	1.500 kw.
Hauteur totale du four.....		8m,30
Diamètre extérieur du creuset.....		3,96
Diamètre extérieur de la cuve.....		2,80
Volume intérieur de la cuve.....		7m3,9
Surface exposée au refroidissement extérieur....		105m2,5
Diamètre des électrodes.....		21cm,6

Les électrodes sont en graphite et ont la forme circulaire. Elles pénètrent assez profondément dans le cône *n* formé par la descente du mélange des matières premières dans le creuset et sont perpendiculaires à ces dernières. On réalise ainsi un très bon contact entre la charge et les électrodes, ce qui diminue beaucoup la combustion de celles-ci vu qu'elles ne brûlent pas librement. Le four fonctionne donc par résistance, d'où une tension plus faible mais obligatoirement une intensité plus élevée.

Le minerai, additionné de la quantité convenable de fondants, est introduit dans le compartiment B où il est séché et chauffé par les gaz du four de la chambre K par l'intermédiaire de la cheminée *m*. La combustion des gaz du four se fait une fois qu'ils ont

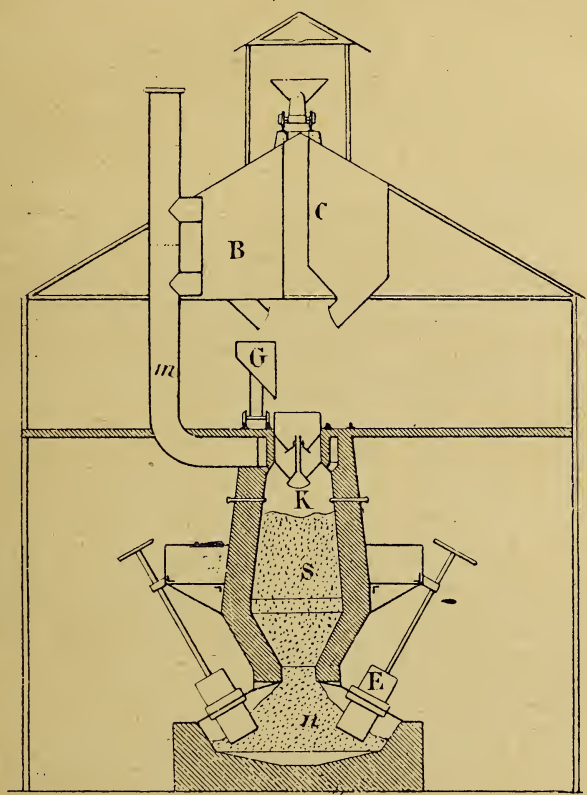


Fig. 166. — Four Noble-Héroult installé à Pitt-River (Californie).

effectué un certain parcours, de manière à échauffer les matières descendantes ; elle est obtenue à l'aide d'air insufflé par des tuyères [1]. Le wagonnet G, qui peut se déplacer sur une voie cir-

[1] On doit prendre soin, pour supprimer une dépense supplémentaire de charbon de réduction, d'éviter un excès d'air dans la combustion des gaz provenant de la réduction des oxydes et destinés à dessécher et chauffer le minerai. Si l'on n'ef-

culaire, reçoit alternativement le minerai venant de C. Les charges sont naturellement réparties dans les proportions voulues dans l'appareil de chargement. La fermeture du gueulard est double.

Les chiffres ci-après concernent trois échantillons de fontes ainsi obtenues :

COMPOSANTS	N° 1	N° 2	N° 3
Carbone total	2,91 %	3,58 %	3,26 %
Carbone combiné	1,23	0,00	1,20
Carbone graphitique	1,68	3,58	2,06
Manganèse	0,036	0,02	0,40
Silicium	1,02	3,64	0,94
Phosphore	0,025	0,02	0,042
Soufre	0,046	0,01	0,027

L'échantillon n° 2 est particulièrement intéressant en ce sens que tout son carbone est à l'état de graphite.

Haut-fourneau électrique de Trollhättan. — Le haut-fourneau électrique de Trollhättan (Suède) date des expériences effectuées en 1910-1912 dans le but de produire la fonte économiquement et sur une grande échelle par voie électrothermique. L'un des principaux avantages de ce type de four (*fig.* 167) est de faciliter l'emploi d'une haute cuve tout en soustrayant les électrodes E, placées à sa partie inférieure, au poids de la charge et de permettre l'obtention d'une température élevée à la surface de la colonne de minerai à une certaine distance des parois en maçonnerie du four. La forme de la cuve MN est à peu près la même que celles des hauts-fourneaux ordinaires; elle comprend deux troncs de cône M et N de dimensions inégales et réunis par leur grande base. Cette forme est préférable à la forme cylindrique parce qu'elle permet d'augmenter le volume de la cuve sans être obligé de modifier les dimensions du creuset A; celui-ci doit être étroit dans les hauts-fourneaux ordinaires afin que le vent puisse aisément atteindre le

fectue pas un réglage convenable de la combustion, la magnétite se transforme partiellement en hématite par un excès d'air, ce qui nécessite une plus grande quantité de charbon réducteur.

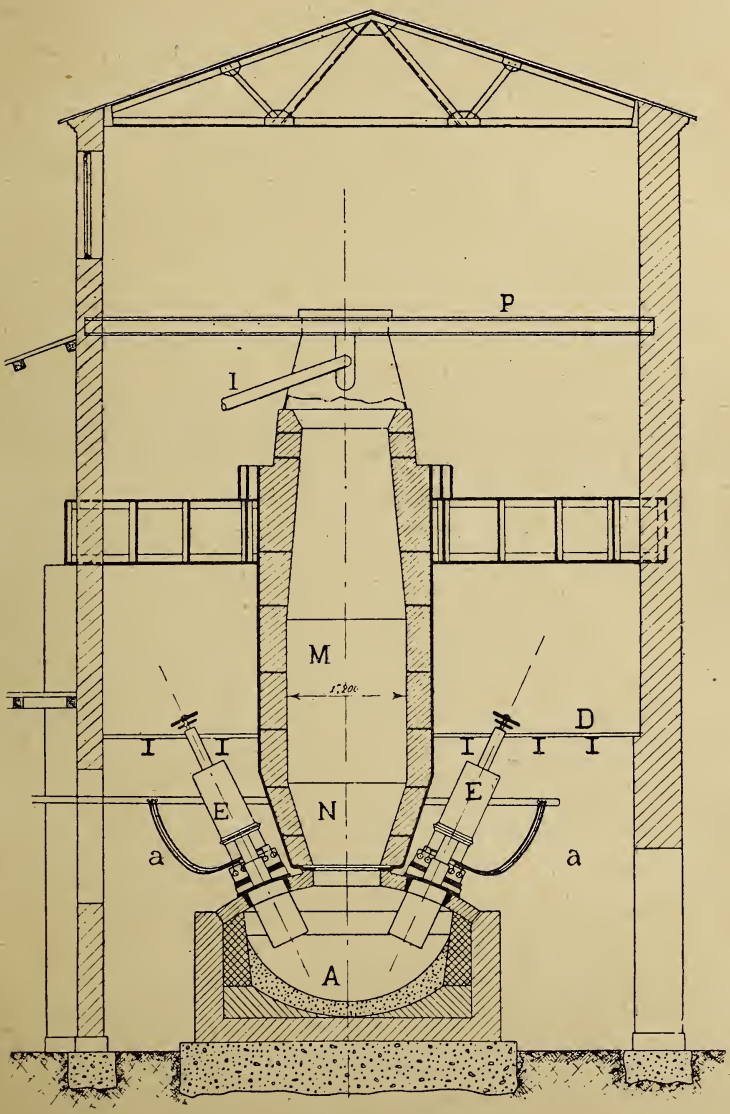


Fig. 167. — Four électrique à fonte de Trollhättan (Suède) : coupe verticale.

centre, et large dans les fours électriques pour que les électrodes puissent être disposées à travers le toit.

La cuve MN, qui en réalité comprend la cuve proprement dite, le ventre et les étalages, est munie extérieurement d'un revêtement en tôle d'une épaisseur moyenne de 11 millimètres ; ce revêtement porte à sa partie supérieure une armature octogonale de fers en U au moyen desquels il repose sur deux poutres composées métalliques de $1^m,30$ de hauteur et de $10^m,50$ de portée s'appuyant à leurs extrémités sur les murs du bâtiment. La charge du four se fait à l'aide de wagonnets mis en mouvement sur un plancher spécial de chargement P. La prise des gaz se fait en I d'où elle est mise en circulation par un moteur-ventilateur électrique. Un plancher de service D sert aux diverses manipulations effectuées au cours des opérations. L'épaisseur du revêtement en maçonnerie décroît de bas en haut de 45 à 36 centimètres. Le creuset repose sur une fondation très solide en béton ; il est recouvert, comme la cuve, d'une cuirasse en tôle de 15 millimètres d'épaisseur. A sa partie supérieure, où s'exerce la pression de la voûte, il possède un renforcement formé d'une bande d'acier de 20 sur 18 centimètres de section. Le gueulard est fermé par un dispositif spécial, type Tholander, mû par un moteur de 2,5 chevaux.

Dans ce four, les gaz sortent entre 205° et 29°, soit en moyenne, à 76°. Ces chiffres se rapprochent assez de la température des gaz sortant des hauts-fourneaux qui est, en général, supérieure à 200°. Mais il faut se rappeler que la chaleur contenue dans les gaz de hauts-fourneaux à une température de 1.100° par exemple, dépasse la chaleur qui peut être absorbée par la charge, tandis que la chaleur des gaz produits dans le four électrique est de beaucoup inférieure à celle nécessitée par la charge. En modifiant la quantité de gaz insufflé dans le four électrique, on peut rendre la chaleur qu'il transporte plus grande ou plus petite, ou égale à la chaleur que peut absorber la charge.

Pratiquement la circulation de ces gaz s'effectue ainsi qu'il suit :

Deux tuyaux de prise des gaz au gueulard, placés à l'extrémité d'un même diamètre, se réunissent dans un séparateur de poussière. Après cette première épuration, les gaz sont dirigés vers

deux autres séparateurs à sec de poussières par une pompe centrifuge. De là ils se rendent dans une conduite circulaire entourant le creuset à la naissance de la voûte. Celle-ci est percée de quatre ouvertures à 90° les unes des autres pour l'injection des gaz entre les matières en réaction et la voûte du creuset. En vue de purifier encore davantage les gaz injectés, on a ajouté plus tard à la suite du premier séparateur à sec un séparateur cylindrique à eau suivi lui-même d'une pompe centrifuge à injection d'eau [1].

En ce qui concerne l'énergie électrique, le courant utilisé à Trollhättan est du triphasé à 10.000 volts 25 périodes produit par une station centrale hydro-électrique voisine appartenant à l'État. Il est transformé pour le four en courant biphasé à tension variable de 40 à 90 volts ; chaque transformateur possède un montage particulier du secondaire permettant d'arriver, si c'est utile, à 100-200 volts. Les deux transformateurs sont reliés à quatre groupes de six barres de cuivre (section : 220 × 8 millimètres), chaque barre se prolongeant par huit câbles de 185 millimètres carrés de section qui se rendent directement aux porte-électrodes ; le contact est assuré en ce point par des pièces en acier moulé qui, ainsi que nous l'avons dit, emboîtent la partie supérieure des électrodes.

Voici d'autre part, d'après F. Charles, une analyse du minerai utilisé à Trollhättan :

Fe^2O^3	6,51 %
Fe^3O^4	77,92
FeO	0,55
MnO	0,59
MgO	2,66
CaO	1,59
Al^2O^3	0,84
TiO^2	0,24
SiO^2	8,12
P^2O^5	0,0285
Soufre	0,0095
Perte au feu	0,942
TOTAL	100,00

[1] La pompe utilisée consommait 8 chevaux environ. A la vitesse de 2.500 tours, elle pouvait insuffler 70 mètres cubes par minute sous 325 milli-

Les diverses analyses de fonte montrent qu'on a pu arriver à des teneurs particulièrement basses en soufre et en phosphore. La teneur maximum en soufre a été de 0,050 %, chiffre exceptionnel du reste, car les chiffres les plus habituels ont été compris entre 0,01 et 0,02 %. Le pourcentage de phosphore s'est également tenu entre 0,01 et 0,02. Malgré leur faible teneur en silicium et en manganèse, toutes les fontes obtenues se sont très bien comportées au four Martin. On pouvait du reste modifier la qualité du métal en faisant varier la quantité de charbon de bois dans la charge. On a même constaté qu'il était possible de faire des corrections finales en introduisant ce combustible par des orifices ménagés dans la voûte du creuset de fusion.

Quant aux gaz, l'étude de leur composition et de leur pouvoir calorifique montre qu'ils sont beaucoup plus riches que ceux des hauts-fourneaux ordinaires. Pour le nombre de calories on a en effet 2.200 calories au mètre carré au lieu de 900. Au point de vue de leur capacité au gueulard, les deux appareils se comportent d'une façon analogue. Dans un haut-fourneau ordinaire, il faut en effet chauffer l'air et actionner la soufflerie ; dans les fours suédois, il faut aussi griller au préalable les minerais en vue de les désulfurer. On a par tonne au four ordinaire 1.000 à 1.200 mètres cubes à 900 calories, soit au total 1.080.000 calories. Au four électrique on a 475 mètres cubes ramenés à 440 pour tenir compte des pertes ; à 2.200 calories au mètre cube, cela conduit à 968.000 calories, chiffre comparable au précédent.

La consommation *nette* des électrodes se tient dans les deux cas aux environs de 5 kilogrammes (moyennes : 4,95 et 5,18). La consommation *brute* qui, seule, est intéressante au point de vue économique, a baissé de 10 kilogrammes (électrodes carrées) à $5^{kg},72$ (électrodes circulaires), grâce en grande partie au procédé de vissage utilisé pour l'emploi des bouts d'électrodes.

Si l'on étudie maintenant le rendement de l'énergie électrique, le calcul des chaleurs nécessaires pour la production d'une tonne de fonte peut être établi comme suit :

mètres d'eau. En réglant à la fois sa vitesse et une vanne placée sur la conduite d'arrivée des gaz, en faisant varier le débit et la pression.

Chaleur nécessaire à la réduction des minerais (978 kilogrammes).....	1.722.155 cal.
Chaleur nécessaire de fusion et d'échauffement jusqu'à la température de sortie de la fonte et du laitier.....	549.900
Chaleur de décomposition des carbonates (castine, minerai, cendres : $26^{kg},96$ de CO^2).....	27.391
Chaleur d'évaporation de $62^{kg},56$ d'eau de 10 à 100° diminuée de la chaleur de refroidissement à 64° (température de sortie des gaz) de la vapeur.	38.189
Chaleur sensible des gaz secs (CO^2, CO, CH^4, H) entre 10 et 64°.....	10.361
TOTAL.....	2.347.996 cal.

Les chaleurs entrantes se décomposent ainsi :

Carbone : 28 kg.,4 brûlant en 104,14 CO^2.....	229.472 cal.
Carbone : 264 kg. — 616,49 CO^2.....	653.391
TOTAL.....	882.863 cal.

La différence entre ces deux totaux, soit 1.465.133 calories, représente la somme de chaleur fournie par le courant électrique, ce qui correspond à 1.686 kilowatts-heure. Comme la consommation enregistrée est de 2.481 kilowatts-heure, la différence 2.418 — 1.686, soit 795 kilowatts-heure, représente le courant non utilisé. Ce dernier correspond à 32 % environ de l'énergie au point de départ, c'est-à-dire au compteur d'entrée de l'atelier du four.

Voyons comment se répartissent ces 32 % de chaleur perdue. On a :

Pertes aux transformateurs (68 kw-h).....	2,74 %
Pertes dans les canalisations à basse tension (secondaire) (95 kw-h).....	3,83
Pertes dans l'eau de refroidissement (165 kw-h)	6,57
TOTAL.....	13,14 %

La différence 32 — 13,14, soit 19 % environ ou 470 kilowatts-heure, représente les pertes au rayonnement (murs du four, manchons des électrodes, conducteurs, etc.). Certaines campagnes ont permis de diminuer considérablement ce chiffre de 19 %, qui a pu être réduit à 7 %.

Procédé et four Keller : fonte dite synthétique. — Ch. Keller, ingénieur-directeur de la « Société électrothermique Keller-Leleux », a mis au point la fabrication électrométallurgique de la fonte, réalisée actuellement par ses procédés dans plusieurs usines. C'est à Livet (Isère), où l'on dispose d'une chute d'eau importante, qu'est l'usine principale de « fontes synthétiques » fabriquées électriquement et utilisées concurremment aux meilleurs produits de Suède. Le procédé utilisé repose sur l'introduction du carbone et du silicium en quantités calculées dans un lit de fusion formé de tournures d'acier. L'emploi de la fonte ainsi dosée rend pratiquement inutile l'addition d'acier au cubilot, ou, tout au moins, l'addition d'acier est très réduite et le pourcentage nécessaire ne saurait influencer la marche du cubilot quel qu'en soit le type.

Les tournures d'acier sont placées dans un four électrique à chargement continu, et le charbon nécessaire introduit préalablement dans le lit de fusion. Les tournures sont fondues sous l'effet d'une carburation plus ou moins accentuée par rapport à leur siliciuration, et les compositions extrêmes sont de 4 % pour le carbone et de 0,5 % pour le silicium, le pourcentage de carbone pouvant être abaissé et celui du silicium augmenté à volonté.

Les fontes synthétiques ainsi préparées possèdent les caractéristiques suivantes :

1° Elles sont exactement dosées ;

2° Elles sont très pures et, en particulier, à peine sulfureuses ;

Elles ne contiennent que 0,05 % de phosphore lorsqu'elles sont fabriquées avec les rognures dont on dispose généralement.

Mais, puisqu'il est possible d'abaisser à volonté le carbone, il a semblé qu'on pouvait transformer avantageusement la fabrication actuelle de l'acier électrique. On a donc songé à fondre les tournures par voie continue dans les fours électriques d'élaboration pour obtenir de l'acier brut d'une teneur en carbone et silicium supérieure à celle qu'on voudra réaliser finalement.

La fabrication des fontes synthétiques constitue une précieuse application du four électrique employé avec toutes ses caractéristiques ; l'absence de toute oxydation permet en effet l'affectation exacte du carbone introduit dans le lit de fusion et constitue ainsi

un procédé métallurgique précis. Les résultats acquis à l'usine de Livet, où la production journalière atteint plusieurs centaines de tonnes, montrent en outre que l'électrosidérurgie a franchi l'étape des usines de petit tonnage et peut désormais envisager des productions intensives. Enfin, ils permettent l'utilisation en grand des tournures d'acier demeurées jusqu'à ces dernières années presque sans emplois directs.

La fonte synthétique pour projectiles préparés à Livet correspond à la composition suivante :

Carbone	3 %
Silicium	1,60
Manganèse	0,70
Soufre	0,05
Phosphore	0,01

La figure 168 représente schématiquement la dernière disposition à laquelle on s'est arrêté à Livet pour arriver à des résultats professionnels aussi satisfaisants que possible, au moyen d'une marche très simplifiée. L'utilisation des gaz, qui constitue un problème très intéressant, et qu'il ne faut pas négliger, est obtenue d'une façon très complète par l'emploi simultané d'une très grande hauteur de charge dans le four et d'une combustion naturelle des gaz résiduels.

Nous croyons utile de rappeler aussi le rôle important que joue, dans cette conception, le système de connexions de four électrique à joints fondus et refroidis précédemment décrit (V. Chap. II, p. 101) ; cela permet à la tête de l'électrode portant la connexion de fonctionner sous une haute couche de lit de fusion.

En ce qui concerne la disposition électrique générale du four, on a conservé celle adoptée pour le premier type de haut-fourneau électrique, c'est-à-dire des électrodes en série, et, pour augmenter la puissance, plusieurs électrodes en parallèle par pôle. Dans sa construction, l'un des buts visés a été d'utiliser les gaz de réduction en vue d'augmenter le rendement le plus possible. On arrive à ce résultat par la réalisation simultanée des trois principes suivants :

1° Circulation prolongée des gaz réducteurs au travers de la charge dans le sens de la hauteur ;

2° Combustion libre des gaz à leur sortie de la charge, sous un dispositif sur lequel les matières à traiter sont amenées de façon à leur faire subir un échauffement préalable à leur introduction dans le four;

3° Circulation rationnelle des gaz brûlés mélangés à de l'air, par

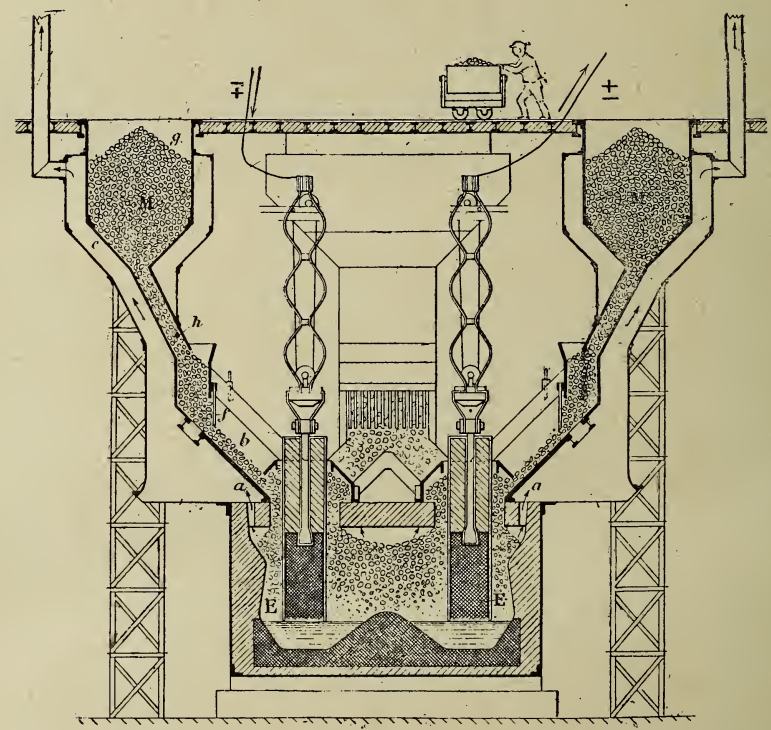
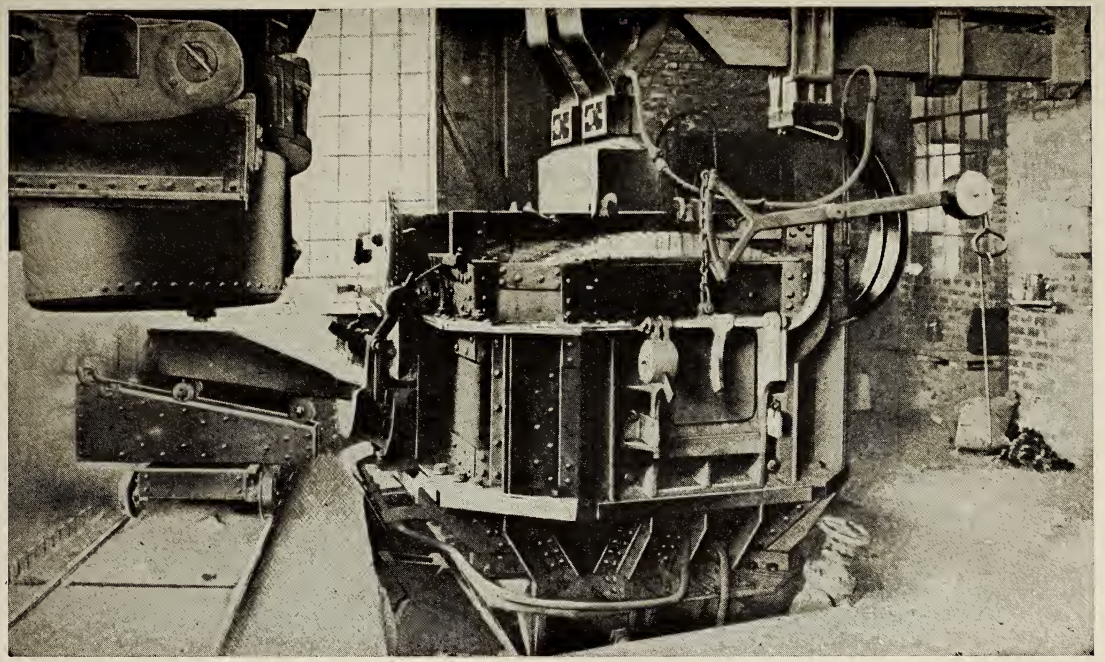


Fig. 168. — Four Keller des usines de Livet (Isère) pour la fabrication de la fonte électrique : coupe verticale.

afflux naturel autour des conduits et trémies, contenant les matières, pour réaliser le séchage de ces dernières.

Pour assurer le premier principe, il faut disposer d'un four de capacité plus haute que d'ordinaire. De cette façon, le foyer de travail placé à la partie inférieure de l'électrode se trouve surmonté d'une couche élevée de lit de fusion, au travers de laquelle les gaz



Four électrique à sole conductrice, pour acier, système Keller. Introduction de l'acier liquide dans le four.

réducteurs doivent passer pour sortir du four, de sorte qu'ils sont obligés de rester en contact prolongé avec les oxydes à réduire, ce qui accentue leur action réductrice utile sur ces oxydes. De plus, les gaz circulant au travers de matières de plus en plus froides perdent une grande partie de leur température au profit de la charge.

A la sortie de la partie supérieure du four, par des orifices *a* (*fig.* 168), les gaz brûlent et leurs flammes sont reçues et dirigées sous un plan incliné métallique *b* sur lequel descendent les matières à traiter M. Pour réaliser cette organisation, il est bien nécessaire de collecter les gaz latéralement, au-dessus du niveau supérieur du four.

La température résultant de la combustion des gaz ainsi libérés de la charge est abaissée par un afflux d'air que cette disposition permet de réaliser simplement ; on donne naissance ainsi à un filet important de gaz brûlés dilués qui, dirigés dans une gaîne *c*, peut être facilement distribué en dessous et autour des plans inclinés, conduits et trémies, qui supportent et contiennent la charge M.

Dans ces conditions, on réalise le séchage méthodique et progressif des matières à traiter en même temps qu'une chauffe préalable appréciable qui les rend, d'autre part, plus aptes à recevoir l'action réductrice des gaz lorsqu'elles descendent dans le corps du four.

L'utilisation des gaz résout très simplement le problème de la récupération des fumées et des particules qu'elles entraînent; elle permet en outre d'améliorer notablement l'hygiène du personnel ouvrier occupé au service du four.

La charge M contenue dans les trémies de réserve *g* arrive par le conduit *h* à une trémie intermédiaire distributrice, d'où elle s'écoule par les plans inclinés *b* tout autour des électrodes E. Il est aisé de comprendre qu'un bon réglage des pentes de ces plans inclinés et de l'ouverture que découvre une trappe d'arrêt *f* permet l'alimentation automatique du four, au fur et à mesure de la fusion des matières qu'il contient.

§ II. — ACIERS ÉLECTROTHERMIQUES

Méthodes utilisées. — Cinq méthodes peuvent être employées en électrosidérurgie pour la fabrication de l'acier : la simple fusion, la fusion de riblons avec affinage, le superaffinage, l'affinage de fonte au minerai et la réduction directe du minerai suivie d'affinage. Nous allons les examiner successivement :

1° *Marche en simple fusion.* — Elle s'effectue comme au creuset : le four reçoit les matières (déchets) à la température ordinaire et on les fond peu à peu. Il n'y a de réactions que celles dues aux impuretés apportées par les scraps (rouille, etc.). Bien entendu, on fait toujours des additions finales ordinaires en proportions voulues pour recarburer et désoxyder convenablement le métal. Il faut auparavant ajouter les quantités nécessaires pour éliminer les produits des réactions et les matières étrangères ayant pu être introduites au début (petites quantités de terre, etc.). La pureté de l'acier obtenu dépend donc essentiellement des matières premières employées. Seul le four électrique permet une marche à 100 % de tournures et riblons et résout ainsi l'un des plus importants problèmes de la réutilisation des déchets provenant des centres mécaniques.

2° *Marche en fusion de riblons avec affinage.* — Elle comprend six phases principales : la fusion et l'oxydation des impuretés, notamment du carbone, du phosphore, du manganèse et d'une partie du soufre ; le décrassage ; la recarburation ; la désoxydation et la désulfuration ; enfin la mise au point du carbone et la coulée. La matière première est encore formée de *riblons*, mais sa qualité importe peu. On additionne de *minerai* ou de paille de fer (formée principalement d'oxyde Fe^3O^4 et provenant du laminage ou du forgeage) et de *chaux* pour former le laitier ; cette charge se fait progressivement [1].

[1] V. Léon Guillet, L'Électrosidérurgie (supplément à la *Technique moderne*, t. III, n° 3, mars 1911) et *Les industries métallurgiques à l'avant-guerre*, p. 83 ; in-8°, Paris, Dunod et Pinat, 1918.

Pendant la première phase, on met toute la force électrique disponible sur le four : il y a fusion, d'où décarburation complète et déphosphoration. En même temps que le manganèse s'oxyde, il se fait une première désulfuration et une oxydation inévitable du fer. Le laitier obtenu est noir, par la présence du fer. En somme, cette phase correspond à l'élimination, aussi complète que possible, du carbone, du phosphore et du manganèse. On évacue le laitier, de sorte qu'on a alors un bain de métal nu.

Pendant la seconde phase on décrasse après avoir arrêté le courant : l'opération du décrassage doit être soigneusement conduite, car un décrassage mal fait risquerait de faire passer à nouveau dans le bain une partie du phosphore et du manganèse.

Pendant la troisième phase, on recarbure partiellement le bain pour atteindre la nuance voulue et désoxyder le bain. Dans ce but, on ajoute à sa surface du carbone (anthracite) dans la proportion voulue. On prépare ainsi le métal à la désulfuration, laquelle se produit toujours mieux en présence du carbone. Sans carbone en effet une partie de l'oxyde de fer FeO subsisterait dans le laitier et formerait avec le soufre et la chaux introduite plus tard du sulfure de calcium SCa. Or, ces deux corps, oxyde de fer et sulfure de calcium, donnent lieu à la réaction suivante :

$$FeO + SCa = SFe + CaO.$$

Le sulfure de fer SFe étant soluble dans le bain, lui apporterait du soufre, ce qui serait contraire au but visé.

Pendant la quatrième phase, celle de désoxydation et désulfuration finales, on cherche à former un laitier extra-calcaire ou silicate bicalcique. On attend pour cela quelques minutes et on charge avec les matières nécessaires, qui consistent le plus souvent en une addition de ferro-silicium et ferro-manganèse qui parfait la désoxydation, puis en une seconde addition de silice (quartz) et de chaux. Sur le laitier, on jette de temps en temps un peu de carbone (graphite ou anthracite). Dans ces conditions, les oxydes de fer FeO et de manganèse MnO, qui passeraient dans ce laitier ou se répartiraient entre lui et le métal, sont réduits, de sorte que l'addition de carbone a pour résultat de faire passer à nouveau le manganèse dans le bain métallique et le fer dans le laitier. La

désulfuration, qui exige un laitier désoxydé, se produit ainsi dans de bonnes conditions. Le laitier peut alors absorber tout le soufre sous forme de sulfure de calcium et il ne reste plus dans le bain que 0,1 % au maximum de soufre. A ce moment, le laitier possède une teinte blanchâtre caractéristique d'une bonne oxydation et ne renfermant pas de fer [1].

Pendant la cinquième phase, qui est celle de la mise au point du carbone, du silicium et du manganèse, on agit par recarburation. Pour le carbone, on fait des additions d'agglomérés de fonte et charbon (carburite d'Héroult) ou d'agglomérés de clous, limaille de fonte, charbon et goudron; la limaille a pour but d'augmenter la densité des agglomérés et de leur permettre de traverser le laitier. Pour le silicium et le manganèse, on ajoute les ferro-alliages correspondants : ferro-silicium pour le premier, spiegel ou ferro-manganèse pour le second. Ces additions ne dispensent pas d'ajouter dans les lingotières l'aluminium nécessaire, au moment de la coulée. Celle-ci se fait une fois seulement que le métal a mijoté pendant une vingtaine de minutes, de façon à laisser se dégager l'oxyde de carbone qui a pu prendre naissance, et après avoir vérifié par des prises d'essais la qualité du métal obtenu.

En partant de matières solides, la durée de l'opération est de 6 à 8 heures; en partant de matières liquides, elle est de 4 à 5 heures seulement.

3° *Marche en superaffinage.* — On part d'un métal déjà affiné par les appareils et procédés métallurgiques courants (four Martin ou convertisseur) et on parachève l'épuration au four électrique. Cette méthode est celle qui justifie le mieux l'emploi des méthodes électrothermiques par l'enlèvement du soufre et de l'oxygène. Le métal ne séjourne que deux heures et demie à trois heures dans le four électrique où s'achève sa mise au point; on l'y laisse cependant reposer le temps nécessaire à l'obtention d'une séparation aussi parfaite que possible du laitier. On arrive ainsi à un métal de très bonne qualité vu son affinage et sa mise au point et, d'autre part,

[1] Le laitier donne souvent à l'air environnant l'odeur de l'acétylène impur. Cette odeur est due à la présence du carbure de calcium formé par l'action du carbone sur la chaux.

à un prix de revient relativement faible étant donné le peu de temps de son séjour dans l'appareil.

4° *Marche en affinage de fonte.* — On se sert de fonte déjà épurée à l'aide d'un mélangeur actif. Cette méthode ne diffère pas sensiblement de la marche en superaffinage.

5° *Réduction directe du minerai suivie d'affinage.* — Ce procédé, qui a été appliqué par Stassano en Italie et principalement par Chaplet et Arnou aux usines électrométallurgiques de Rochefort-sur-Mayenne (Mayenne), permet d'obtenir toutes nuances d'acier et de fer en partant de charbon et de minerai. On charge d'abord dans le four les éléments d'un laitier approprié (oxydant, calcaire, etc.), puis le mélange de charbon et de minerai : la réduction s'opère, puis le métal fond, filtre à travers le laitier et se réunit sur la sole. Il y a donc deux zones, l'une de réduction, et l'autre de fusion avec affinage. La régularité de l'opération constitue la condition essentielle de la réussite du procédé qui permet d'obtenir toutes les qualités d'acier y compris l'acier doux.

Four ou bessemer électrique Héroult. — Le four à acier Héroult (*fig.* 169 et pl. XIII) est un four à arcs présentant cette caractéristique de comporter une partie électrique entièrement séparée de la partie métallurgique. Les arcs viennent se former entre les électrodes suspendues et le bain, déterminant chacun un point de température élevée où les calories électriques pénètrent dans le métal. La sole n'est pas traversée par le courant. De ce côté, par conséquent, aucune complication ni aucune chance d'ennuis. La surveillance et les réparations sont les mêmes que s'il s'agissait d'un appareil métallurgique ordinaire. Les électrodes, au-dessous desquelles jaillissent les arcs, forment une sorte d'écran qui permet l'emploi d'une voûte sans qu'elle soit exposée à une usure trop rapide.

Héroult a réalisé ainsi un appareil peu encombrant d'une puissance, d'une simplicité et d'une commodité remarquables, qui s'adapte parfaitement à tous les besoins de la fabrication de l'acier.

Le dernier type de four comporte trois électrodes au lieu de deux et fonctionne sur courant triphasé (Pl. XIII).

A l'origine, les électrométallurgistes avaient visé la fabrication des produits sidérurgiques, fonte ou acier en partant du minerai. Le four Héroult est parfaitement approprié à ce traitement, ainsi qu'il en a fait pratiquement la preuve (v. p. 291 et suiv.). Mais le champ d'action était tellement vaste que l'on décida très vite à la

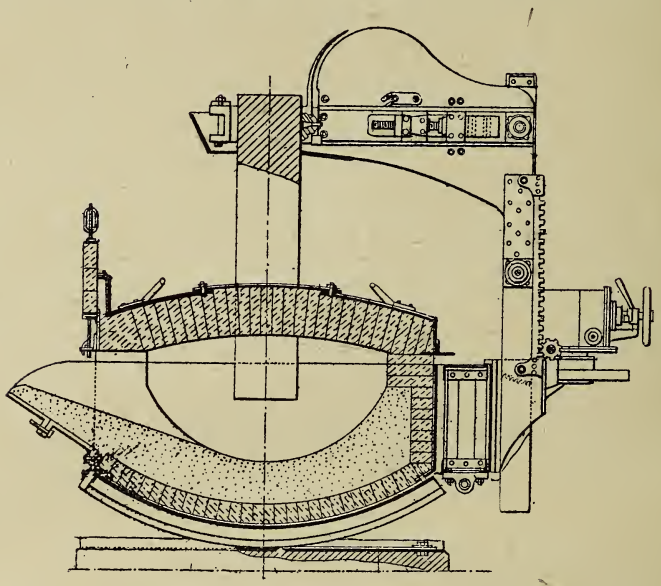


Fig. 169. — Bessemer électrique, type Héroult, à deux électrodes : coupe verticale.

Praz (Savoie), où Héroult avait installé un premier four de 2.500 kilogrammes, de sérier les questions et de commencer par l'acier en partant de riblons ou de fonte. Les études entreprises conduisirent rapidement à un ensemble d'observations permettant de constituer de toutes pièces une méthode métallurgique nouvelle, aussi féconde que simple, pour obtenir un acier de première qualité d'une composition donnée avec, comme entrées, les matières les plus communes.

Le four de la Praz, qui est le prototype sur lequel les expé-

riences du début ont été faites, est à deux électrodes et travaille avec environ 500 chevaux équipés en courant monophasé. Il a 2.500 kilogrammes de capacité.

Le courant, comme nous l'avons dit, entre par une des électrodes, passe dans le bain métallique en formant arc et sort du bain de la même façon pour gagner l'autre électrode. Les électrodes en charbon ne sont ainsi jamais au contact du bain métallique qui est protégé par un laitier convenable.

On introduit dans le four les matières que l'on veut traiter (riblons, tournures, fonte, minerai), soit froides, soit préalablement chauffées dans un four séparé. On ajoute les éléments (chaux, sable, etc.) pour faire le laitier voulu et pour réaliser l'épuration. L'opération peut être conduite plus ou moins vite, arrêtée, puis reprise. Le four donne toutes les facilités pour régler la marche des opérations et pour obtenir la température désirée. L'épuration du bain en soufre, phosphore et oxygène se fait sans difficulté. Il est facile aussi de modifier, si on le désire, la teneur en carbone dans un sens ou dans l'autre.

L'ouvrier-conducteur du four peut prendre des éprouvettes, s'il le juge à propos, pour se renseigner sur le degré d'avancement de l'opération; il a dans la main toutes les facilités que comporte le four Martin et un grand nombre d'autres, en particulier la possibilité de chauffer l'acier sans altérer la teneur en carbone et de maintenir aussi longtemps qu'il le désire, sans modification non voulue de la composition, une coulée d'acier dans le four.

Avec ce four on peut se borner à refondre des riblons ou tournures pour remettre cet acier sous la forme de lingots ou de moulages. Dans ce cas on ne recherche pas le maximum de l'épuration, mais le maximum de la production et le minimum de frais.

En général le four est utilisé pour faire de l'*acier fin*, c'est-à-dire de l'acier ne tenant plus que de très faibles quantités de soufre et de phosphore (0,01 $^0/_0$ environ) et parfaitement désoxydé.

En somme, les divers avantages du bessemer électrique Héroult seraient les suivants :

a) Analogie aussi grande que possible avec le four Martin basique, sole homogène et compacte, pas d'électrodes noyées dans les parois;

b) Grande simplicité de fonctionnement et machinerie électrique complètement indépendante du four;

c) Facteur de puissance élevé, soit de 0,88 à 0,90;

d) Voûte soustraite au rayonnement direct des arcs par les électrodes mêmes et surface de chauffe intense, aussi grande que possible; le four Héroult présente en effet sur le four Martin l'avantage que la chaleur est développée au centre du bain et que le garnissage des parois dure ainsi plus longtemps;

e) Chaleur développée également dans la scorie, ce qui permet à celle-ci d'avoir une température supérieure à celle du métal; l'affinage est alors très actif;

f) Atmosphère du four pouvant être à volonté oxydante, neutre ou réductrice.

Four Stassano. — Le major Stassano, officier d'artillerie de l'armée italienne, s'est occupé l'un des premiers de l'emploi de l'énergie électrique dans la fabrication de l'acier. Appartenant à un pays assez riche en chutes d'eau et en minerais de fer, mais pauvre en charbon, il avait d'abord visé le problème du traitement direct du minerai pour l'obtention de la fonte et de l'acier dans le même four. Ces recherches ont donné des résultats intéressants et dont il est question plus loin; elles ont permis à l'inventeur de réaliser certains dispositifs pratiques actuellement en usage pour la fabrication électrothermique de l'acier à l'aide de riblons, ferrailles, etc.

Il existe actuellement deux types différents de fours Stassano; le four *tournant* (*fig.* 170) et le four *fixe* (*fig.* 171).

Four tournant. — Il est constitué par une enveloppe métallique de forme cylindrique A se terminant en tronc de cône à sa partie supérieure; cette enveloppe est garnie intérieurement de matières réfractaires M. La chambre de fusion E, disposée au centre de cette enveloppe, est de forme cylindrique et fermée à sa partie supérieure par une calotte sphérique. Des ouvertures de dimensions appropriées ont été pratiquées dans les parois du four pour donner passage aux électrodes *m* qui pénètrent à l'intérieur de la chambre de fusion et dont les extrémités doivent pouvoir entrer

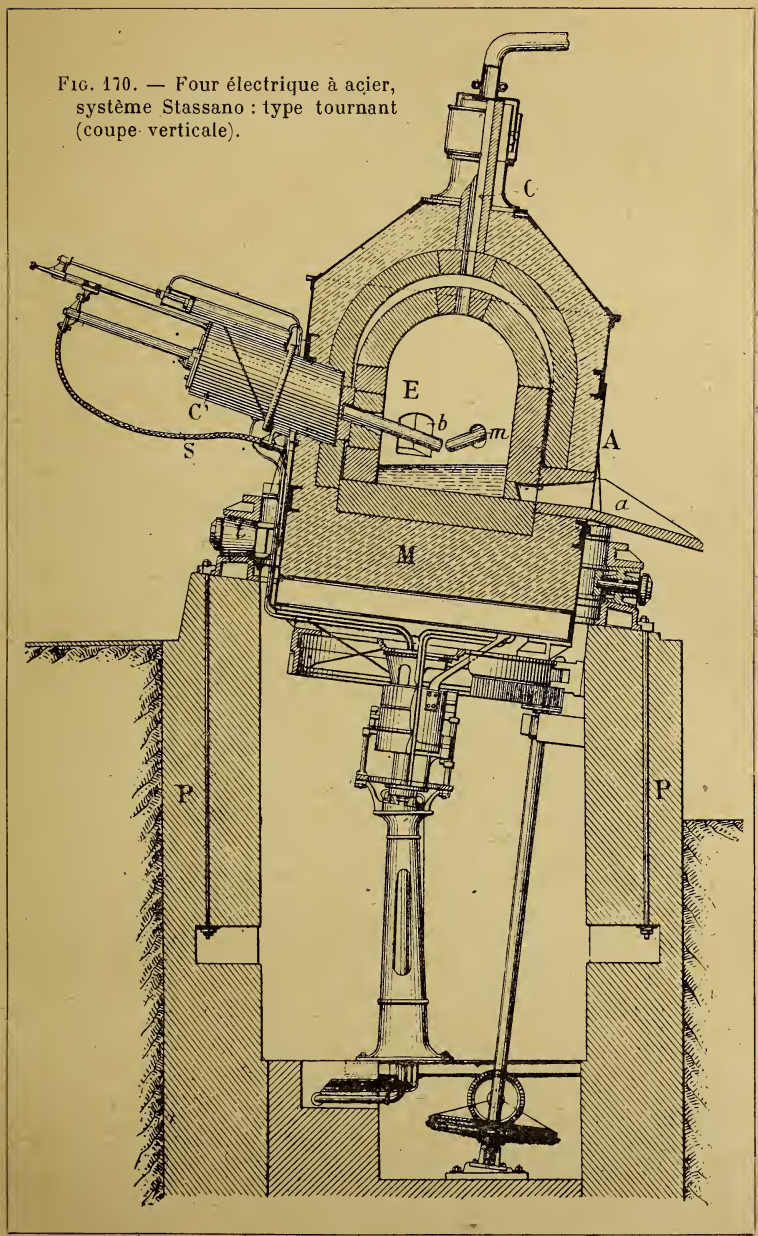


Fig. 170. — Four électrique à acier, système Stassano : type tournant (coupe verticale).

en contact les unes avec les autres au centre même de la chambre ; cela afin de permettre au courant de passer d'une électrode à l'autre en produisant un arc voltaïque au-dessus et à une distance convenable de la sole du four. En regard de chacune des ouvertures pratiquées dans les parois pour donner passage aux électrodes, se trouve un cylindre métallique C′ à double enveloppe et muni extérieurement de tiges servant à maintenir et à guider l'électrode de charbon correspondante. A l'aide d'un manchon approprié, chaque électrode est reliée à une tige métallique qui, par l'intermédiaire d'un câble souple S, établit la communication de l'électrode avec la prise de courant disposée à la partie inférieure de l'enveloppe métallique du four.

Dans la double enveloppe du cylindre métallique servant de porte-électrode, on fait circuler un courant d'eau pour refroidir l'intérieur et maintenir ainsi à une température relativement basse la partie métallique du porte-électrode où se place le charbon afin d'obtenir un contact électrique aussi parfait que possible.

A la partie supérieure des cylindres porte-électrodes, se trouve un cylindre hydraulique muni d'un piston, dont la tige est disposée dans un plan passant par l'axe du cylindre et est reliée à la tige du porte-charbon. On comprend facilement qu'en injectant de l'eau sous pression sur l'une ou l'autre des faces du piston, celui-ci puisse se déplacer à l'intérieur du cylindre et avec lui la tige porte-électrode à laquelle il est relié.

L'ensemble du four repose, par l'intermédiaire d'une sorte de ceinture solidement fixée à l'enveloppe métallique extérieure, sur une couronne métallique munie de roues tronconiques, qui reposent et peuvent tourner librement sur une pièce circulaire en fonte dont la surface supérieure affecte la forme d'un tronc de cône très évasé. Cette pièce circulaire n'est pas placée horizontalement; elle est fixée sur des piliers en maçonnerie P et dans une position inclinée, de telle sorte que l'axe du four se trouve également incliné par rapport à la verticale.

A la partie inférieure de l'enveloppe métallique du four est fixée une solide roue dentée engrenant avec un pignon que porte un arbre, commandé à son tour par un engrenage conique. On peut ainsi imprimer un mouvement de rotation à l'ensemble du four autour de son axe.

Une série de balais, montés sur un support métallique placé au centre de la cavité ménagée au-dessous du four, appuient sur des anneaux de cuivre et sont reliés aux conducteurs venant de la génératrice. On obtient ainsi une communication permanente entre cette dernière et les électrodes, soit que le four reste immobile, soit qu'il tourne.

Indépendamment des ouvertures pratiquées dans les parois du four pour donner passage aux électrodes, il en existe une *a* dans le prolongement de la sole (trou de coulée) pour retirer les produits de l'opération, une seconde *b* dans la paroi cylindrique pour charger le four et, enfin, une troisième C, à la partie supérieure du four et au centre de la voûte, pour laisser échapper les produits volatils qui se forment par suite des réactions s'effectuant dans la chambre de fusion. Grâce à ces dispositifs, l'air atmosphérique ne peut pas circuler librement dans la chambre de fusion, puisque aussitôt la porte servant à charger le four fermée, les gaz sont à une pression supérieure à celle de l'atmosphère et, par conséquent, s'opposent à toute rentrée d'air. D'autre part, lorsqu'on ouvre la porte *b* pour charger le four, il ne peut s'établir de courant d'air, puisque l'ouverture supérieure est fermée par l'eau contenue dans le barillet.

Il est évident qu'un four ainsi construit remplit, dans les limites de la pratique, les conditions compatibles avec un fonctionnement satisfaisant en ce qui concerne les opérations métallurgiques. En effet, dans la chambre de fusion il y a toujours une atmosphère parfaitement neutre au point de vue chimique ; en outre, dans la transformation de l'énergie électrique en énergie thermique par l'arc électrique, on obtient la plus haute température qu'il soit possible de réaliser pratiquement; enfin les matières à traiter ne se trouvent pas en contact avec les électrodes et, par conséquent, leur composition ne peut être modifiée par l'absorption de matières étrangères.

Four fixe. — Dans ce modèle de four (*fig.* 171), la sole a une forme rectangulaire ; les portes E destinées à l'introduction de la charge sont placées sur les deux petits côtés du rectangle, tandis que, sur les grands côtés, se trouvent, sur l'un l'orifice

de coulée O, et sur l'autre l'orifice d'évacuation des scories R.

A la suite des essais effectués à Darfo, Stassano a installé pour le compte du Ministère de la Guerre italien, dans les ateliers de construction de Turin, un four tournant. Il était destiné à préparer l'acier servant à la fabrication des projectiles d'artillerie et en employant comme matière première des tournures et des riblons de fer et d'acier provenant de diverses usines dépendant du Ministère de la guerre. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants et ont permis l'installation de nouvelles usines.

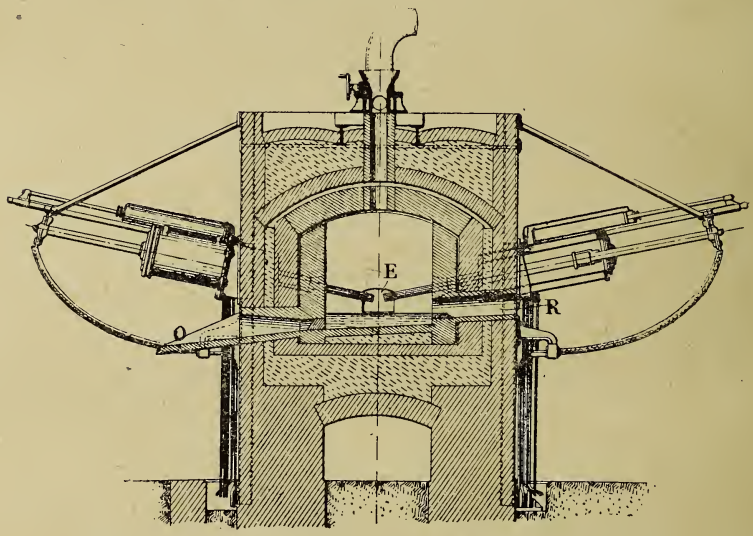


Fig. 171. — Four à acier Stassano : type fixe (coupe verticale).

Four Rennerfeld. — Ce four (*fig.* 172 et 173), très original par la nature de l'arc qu'il utilise, a surtout été utilisé jusqu'ici en Allemagne, en Russie et en Scandinavie, notamment à Halstahammes et à Trollhättan (Suède). Il est mobile autour d'un axe horizontal sur des supports placés aux extrémités et muni extérieurement d'une carcasse en tôle d'acier *m* ; suivant le travail à effectuer, le garnissage est en silice, charbon ou magnésie. Les portes servant pour le chargement et le déchargement sont disposées, soit latéralement, soit aux extrémités du four.

La particularité principale de l'appareil est le mode d'utilisation du courant qui circule à travers trois électrodes : une électrode centrale E descendant verticalement de la partie supérieure et deux électrodes horizontales F, une de chaque côté de la première introduites latéralement ou par les extrémités du four. Ces dernières sont réglables longitudinalement et verticalement; elles ne viennent pas en contact avec le bain, mais de même que dans le four Stassano, brûlent librement.

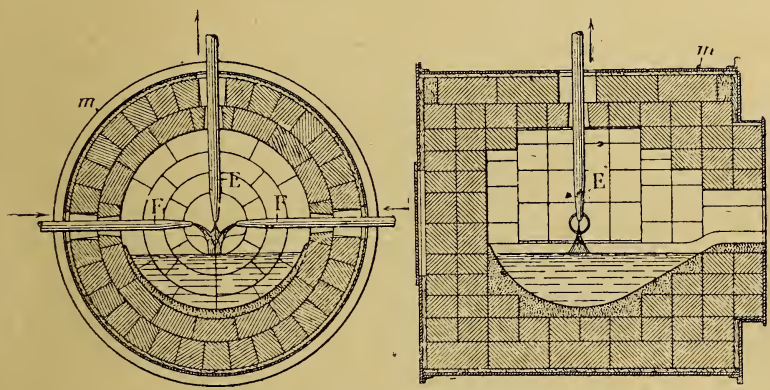


Fig. 172 et 173. — Four Rennerfeld : section et coupe longitudinale.

Le courant initial utilisé est du triphasé (*fig.* 45); il arrive dans un transformateur de phase, système Scott, qui le transforme en diphasé, chacune des deux phases correspondant à une des électrodes horizontales F. Un câble de retour réunit le point commun des deux phases à l'électrode verticale E. Les courants entrent par les électrodes horizontales, mais l'action du courant de retour dans l'électrode verticale engendre un flux de force magnétique qui dévie les arcs vers le bain en lui donnant la forme d'une fleur de lys. La chaleur produite par la flamme de l'arc est ainsi concentrée vers le métal à fondre ou fondu bien que les électrodes ne soient point en contact avec lui. La hauteur des arcs, depuis l'extrémité libre des charbons jusqu'à la surface du bain, varie de 15 à 30 centimètres; elle est du reste facilement réglable (V. *fig.* 1 et pl. III, 3).

Les petits modèles de cet appareil se déchargent à l'aide d'un le-

vier à main ; les fours de grande capacité sont mus à l'aide d'un mécanisme électrique ou hydraulique.

Four Girod. — Le laboratoire du four électrique à acier Girod est constitué par une capacité circulaire ou oblongue dans laquelle le bain de métal atteint 25 à 30 centimètres de hauteur. Une ou plusieurs électrodes *m* (*fig.* 174) de même polarité ou pôles en

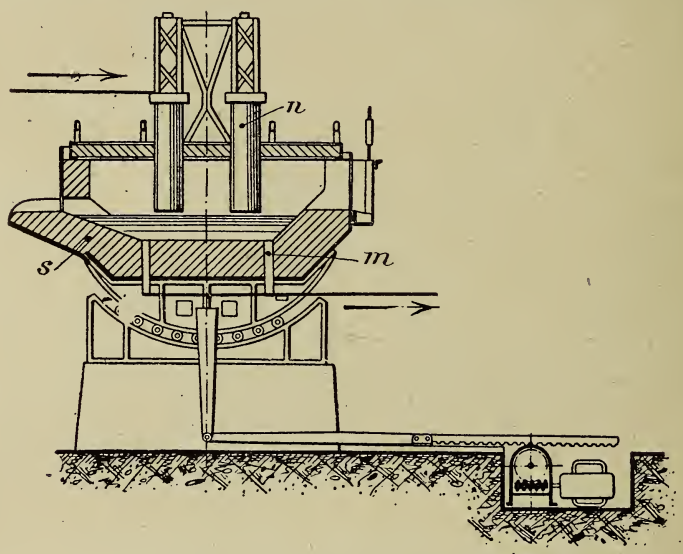


Fig. 174. — Four à acier, type Girod, de 6 à 12 tonnes (coupe verticale).

acier doux faisant l'effet de conducteurs de courant traversent le pisé *s* et aboutissent dans le creuset de fusion lui-même, de manière à se trouver placées dans la partie la plus basse du métal et également le plus loin possible de la ou des électrodes supérieures mobiles *n* ; le courant électrique entrant par ces dernières forme ainsi arc entre l'électrode et le bain, traverse celui-ci et sort par les pièces polaires inférieures *m* ou inversement.

Suivant la capacité du four, il existe une ou plusieurs électrodes au-dessus du bain ; mais quel que soit leur nombre, elles sont toutes montées en parallèle et reliées à la même borne de la machine, l'autre borne étant reliée aux pièces polaires métalliques.

L'originalité principale du four Girod réside dans la disposition relative du *pôle électrode* relié à l'une des bornes de la machine et du pôle ou pièces en acier doux reliées à l'autre borne.

La disposition de ces pôles à la périphérie extérieure du creuset a l'avantage, non seulement de les protéger au point de vue des effets de la chaleur, mais encore d'obliger tout le courant à traverser la charge dans sa plus grande longueur et dans toute sa hauteur, et c'est là un avantage important au point de vue de la régularité de la marche du four.

Le four électrique Girod fonctionne, en effet, par *arc* entre les électrodes supérieures et le bain et partiellement par *résistance* dans la traversée par le courant de la masse liquide. Ce fonctionnement par résistance est particulièrement important au début de l'opération, lorsque le courant est établi sur la charge froide (riblons, tournures ou fontes).

Le four peut être alimenté par du courant continu ou du courant alternatif ; dans ce dernier cas, il y a lieu de tabler sur un cos φ variant entre 0,80 et 0,90 suivant la puissance et la périodicité du courant employé.

L'acier est fabriqué à partir de riblons du commerce et, le cas échéant, de fontes, de tournures et de chutes d'acier. Le choix des matières premières est réglé principalement par l'état du marché : la seule condition imposée à ces matières est en effet de ne contenir ni étain, ni zinc, ni plomb ; les impuretés telles que le soufre et le phosphore étant éliminées dans le travail du four, leur dosage importe peu dans la charge, pas plus que la teneur en carbone, silicium et manganèse. La composition des riblons est, en moyenne, la suivante :

Carbone	0,30 à 0,40 %
Silicium	0,10 à 0,30
Manganèse	0,60 à 0,80
Soufre	0,07 à 0,12
Phosphore	0,07 à 0,12

Four Keller à sole en pisé armé. — La sole de ce four est formée d'un pisé armé établi de la façon suivante (*fig.* 175 et pl. XIV).

Des barres de fer *a*, de 25 à 30 millimètres de diamètre, régulièrement disposées et rapprochées à 25 millimètres environ, sont placées verticalement et rendues solidaires d'une plaque métallique de fond, de façon à constituer ainsi un faisceau qui emplit tout le fond du four sur lequel repose l'acier liquide. Un pisé formé d'un

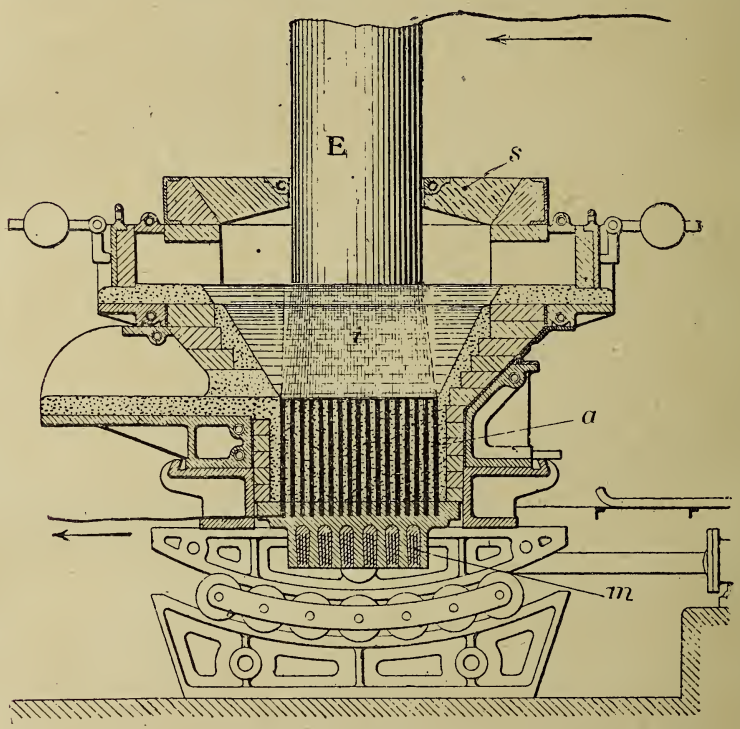
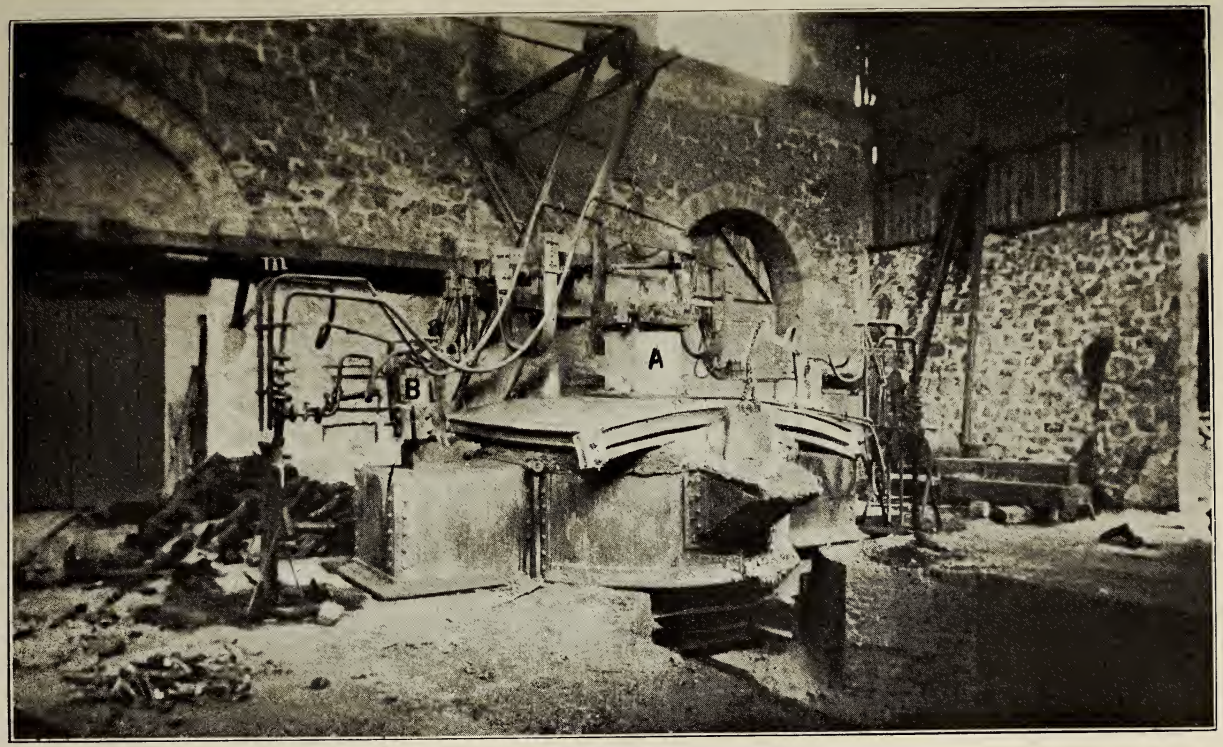


Fig. 175. — Four à acier à sole conductrice, type Keller : coupe verticale.

conducteur de deuxième classe basique, aggloméré comme à l'ordinaire (magnésie de préférence), est fortement damé à chaud entre chaque groupe de quatre barres voisines qui forment entre elles un véritable moule permettant, par sa résistance mécanique, une compression considérable du mélange introduit. Le pisé ainsi formé est pilonné jusqu'à refus et par compression par coups de masse sur le fouloir.



Four Chaplet oscillant de 6 tonnes. Deux queues. Circulation d'eau dans le porte-électrode, dans la collerette et dans les prises de courant des pièces polaires. A, électrode de charbon ; *a*, circulation d'eau ; B, une des électrodes métalliques ; *m*, lame de cuivre amenant le courant.

On réalise ainsi un bloc extrêmement compact et de composition mixte régulière, fer et pisé réfractaire, conducteur à froid par toutes les sections métalliques et à chaud par ses sections et le pisé qui devient rapidement conducteur à haute température. Le tout est contenu dans une carcasse métallique qui sert d'enveloppe et peut être refroidie par un courant d'eau. La plaque conductrice inférieure est réunie par un moyen convenable à l'un des pôles de la source d'énergie.

La sole conductrice ainsi réalisée permet un allumage très facile du four, car elle est régulièrement conductrice dans toute sa section transversale, par les barreaux de fer qui sont très voisins les uns des autres et qui affleurent à son niveau supérieur. L'épaisseur minime entre les barreaux et la conductibilité du pisé mettent ceux-ci en parallèle sur toute leur hauteur dès que le four est entré en fonctionnement. La distribution du courant électrique s'égalise ainsi pratiquement dans toute la section de la sole. Les faisceaux de direction du courant qui se produisent dans un four à pôles métalliques isolés sont, avec ce dispositif, absolument supprimés, car le courant électrique sortant de l'électrode supérieure E traverse le métal liquide dans toute sa section suivant les lignes en pointillé *i*, pour s'échapper non moins régulièrement par toute la section de la sole.

La résistance électrique d'une sole construite comme il vient d'être dit est presque négligeable, car la surface du fond de l'appareil permet de mettre en jeu un nombre considérable de barreaux représentant une section de conductibilité si grande, que déjà, sans compter la conductibilité du pisé, il en résulte une perte presque nulle ; d'autre part, l'emploi de conducteurs métalliques de faible section donne lieu à une circulation plus rationnelle du courant électrique alternatif que l'emploi de sections massives.

Il faut remarquer que ce genre de sole ne comporte sur le fond aucune maçonnerie ; tout le fond du four est constitué par la section transversale du bloc semi-réfractaire, semi-métallique, homogène, conducteur et pratiquement infusible à la température à laquelle il est porté, pendant le travail du four ; le métal liquide ne repose donc pas sur un fond en maçonnerie, mais sur un en-

semble qui est à la maçonnerie d'une sole à pôles noyés ce que le ciment armé est à la maçonnerie ordinaire.

La résistance mécanique de la sole à l'enfoncement du bain métallique est ainsi très considérable, et aucune détérioration par soulèvement pas plus qu'aucune fente ou fissure n'est à craindre ; enfin la liaison mécanique des barreaux à leur partie inférieure et leur réunion intime par le pisé rendent le bloc de fond absolument indéformable, ce qui peut ne pas exister s'il s'agit de blocs métalliques libres au milieu d'une maçonnerie.

Lorsque le four est vide, tout le fond permettant le réallumage, celui-ci est obtenu facilement sans incertitude ni perte de temps.

Le bloc-sole conducteur constitue la partie originale du four dont la chambre de travail est constituée comme à l'ordinaire par une capacité métallique doublée de matériaux réfractaires basiques et solidement armaturés ; la forme de cette chambre est évasée afin de pouvoir donner l'assise nécessaire à la bonne solidité d'un pisé magnésien damé en forme de cuvette; ce pisé est réparé par les portes de travail, après la coulée, lorsque cela est nécessaire. La carcasse du four est refroidie sur tout son pourtour à la hauteur de la partie supérieure de la sole, afin de protéger efficacement la portion du garnissage qui relie la chambre de travail avec la sole.

Le four est fermé par une voûte *s* traversée par l'électrode E. Le réglage de celle-ci est obtenu par un régulateur automatique. Pour obvier à l'arrêt nécessité par le remplacement de l'électrode, celle-ci est disposée à l'extrémité d'un bras tournant et peut être déplacée par rotation et très facilement pour être remplacée par une électrode toute prête à l'extrémité d'un autre bras tournant semblable au premier (Pl. VIII) ; le remplacement d'une électrode est ainsi effectué en deux ou trois minutes.

Ce four électrique peut, bien entendu, comporter une ou plusieurs électrodes verticales placées en parallèle sur le même pôle ou réunies aux différentes phases d'un circuit polyphasé. Un four électrique triphasé comprend trois électrodes et s'il s'agit d'une distribution en étoile, le point neutre est réuni à la sole conductrice.

On a constaté qu'une sole d'un four de 1.500 kilogrammes de

capacité, démontée spécialement pour examen d'études après plusieurs mois de service, était restée en bon état ; le pisé réunissant les barreaux avait acquis une grande dureté. Ce système réalise donc aussi simplement et aussi sûrement que possible une sole conductrice non carburante permettant un fonctionnement métallurgique certain et excessivement simple ; il supprime les ennuis ordinaires des soles, leur entretien et reconstruction, en même temps qu'il réalise électriquement une conductibilité ne donnant lieu à aucune perte industrielle appréciable.

La fabrication électrique de l'acier peut être effectuée avec beaucoup d'avantages dans un four à sole conductrice non carburante à condition, bien entendu, que le système de sole adopté ne soit pas une source d'ennuis par suite de réparations fréquentes.

Tant qu'il s'agit de fours de moyenne et faible puissance, le four à sole conductrice paraît présenter des avantages métallurgiques sur le four à électrode en série. En effet, le mode de chauffage du premier, du fait même de l'obligation dans laquelle se trouve le courant de traverser toute la masse en profondeur, est certainement plus favorable à l'obtention d'une qualité homogène. D'autre part, le mode de construction du four à sole conductrice est plus simple et sa conduite plus facile que celle du four à électrodes en série lorsqu'il s'agit de traiter des charges froides ; de même, la conservation de la voûte est plus facile.

Le métallurgiste qui a à opter entre les deux types de fours est naturellement hésitant lorsqu'il s'agit de la fabrication d'aciers de qualité tout à fait supérieure ; en effet, il peut *a priori* et avec une certaine raison estimer que l'électrification de l'acier peut être favorable à son homogénéité et donner la préférence au four à sole conductrice, tout comme il pourrait être tenté par la plus grande facilité de construction électrique du four à électrodes en série. En effet, le dernier système de four dispense de tout organe électrique à sa partie inférieure, puisque l'arrivée et le départ du courant se font par la partie supérieure et il y a là une simplification importante ; de plus, on ne met en jeu, à puissance égale, qu'une intensité deux fois plus faible qu'avec le four à sole conductrice ; il en résulte une économie dans les canalisations électriques. Le four à sole conductrice oblige à une boucle d'induction

assez étendue, dans laquelle entre la carcasse même du four qui se trouve hors du champ magnétique dans les fours à électrodes en série. Le facteur de puissance peut descendre à des valeurs très basses dans le premier type de four si des précautions toutes particulières ne sont pas prises ; il faut recourir à des coupures magnétiques pour la carcasse du four et les armatures ; d'autre part, il faut éviter d'introduire dans la boucle d'induction des organes construits en métal perméable tels que le fer, la fonte ou l'acier. Sans que ces précautions constituent une impossibilité, il en résulte néanmoins un souci d'exécution appréciable, qui est loin d'être aussi grand avec le four à électrodes en série, dont le circuit d'aller et de retour du courant est tout entier en dedans de la carcasse du four et de ses armatures.

En résumé, le four électrique à sole conductrice exige des précautions plus grandes pour sa conception pratique et sa construction que le four à électrodes en série ; mais l'ingénieur, qui a aujourd'hui une grande habitude des courants alternatifs, sait tourner et éviter les difficultés que le problème présente ; il peut même, pour les fours de grande capacité, obtenir un facteur de puissance très acceptable, surtout s'il a la possibilité de concevoir le programme complet de l'installation électrométallurgique ; il ne manquera pas en effet alors d'adopter une fréquence faible (vingt périodes par exemple), ce qui apporte une très grande aisance pour la construction, du fait de la réduction déjà très importante qui s'ensuit pour l'induction du circuit. Avec la fréquence 20 indiquée, on peut réaliser, dans un four de 1.000 kilowatts, un facteur de puissance correspondant à cos φ 0,90. Un tel four, appliqué à l'épuration et au dosage d'un acier liquide, aurait une capacité de 10 à 12 tonnes. Un four de plus grande capacité peut être obtenu par la réunion de plusieurs éléments semblables réalisés par la mise en parallèle de plusieurs électrodes, et il n'y a pas de raison pour que, dans ce cas, le facteur de puissance diminuât.

Four Chaplet. — Ce four a eu plusieurs modèles et a servi à diverses fabrications : ferro-alliages, aciers produits directement à partir du minerai et aussi à partir de la fonte et des riblons. La figure 176 représente un des premiers types utilisés. Il se compose

d'une cuve A dans laquelle on produit l'arc destiné à fondre le métal ; une ou plusieurs électrodes E en graphite et de même polarité, amènent le courant au-dessus du métal à traiter, tandis que l'autre électrode E′ est destinée au courant de retour. Cette dernière électrode peut être constituée par du carbone ou par du fer. La cuve A peut être froide au moment de l'amorçage ou du moins la matière conductrice qu'elle contient peut ne pas être à l'état fondu, grâce à un refroidissement naturel ou artificiel. Un canal *d*, rempli de matière conductrice (fer ou acier) assure la communication électrique entre les deux cuves A et B au moment de la mise en marche du four. Un trou de coulée *i*, percé à un niveau convenable, permet l'écoulement des matières traitées dans la cuve A. Le couvercle en voûte que traversent les électrodes E et qui forme réverbère peut être en silice, magnésie ou carbone, à la condition d'être complètement isolé de la cuve ou des électrodes.

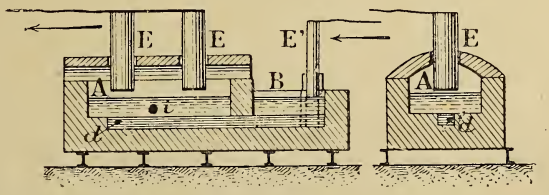


Fig. 176. — Four Chaplet : type fixe (coupes longitudinale et transversale).

Le tout est disposé de façon qu'au moment de la coulée, le courant ne soit pas brusquement arrêté par un désarmorçage dû à une inclination exagérée du bain en fusion et qui viderait le canal *d*.

Comme on le voit, le four Chaplet se différencie du four Girod (v. p. 319) parce qu'il ne possède pas de masses polaires noyées dans la sole. Dans les appareils récents, qui sont oscillants (*fig.* 177), celle-ci est rendue partiellement conductrice par une masse métallique formée de largets en fer A et qui aboutit à une rigole toujours remplie de métal solide ou fondu, comme dans le four précédent; la pièce A se redresse verticalement en *a* à une certaine distance de la chambre de fusion, jusqu'au-dessus du niveau supérieur du bain. Dès la première coulée, la rigole est remplie d'acier liquide et assure la connexion électrique entre la charge et l'électrode; pendant la marche, l'acier n'est plus en fusion mais est maintenu au rouge par le contact du bain et le passage du courant

On évite ainsi les accidents que peut provoquer la fusion des masses polaires. Le garnissage du four est en magnésie dans la cuve et en silice dans les autres parties de l'appareil plus ou moins éloignées de la chambre de fusion. L'électrode E est en graphite; elle occupe le centre de cette dernière et est maintenue par un porte-électrode refroidi ou non. On a du reste constaté que, de même que pour l'électrode métallique A*a*, une circulation d'eau n'est pas pratiquement essentielle, le refroidissement se faisant natu-

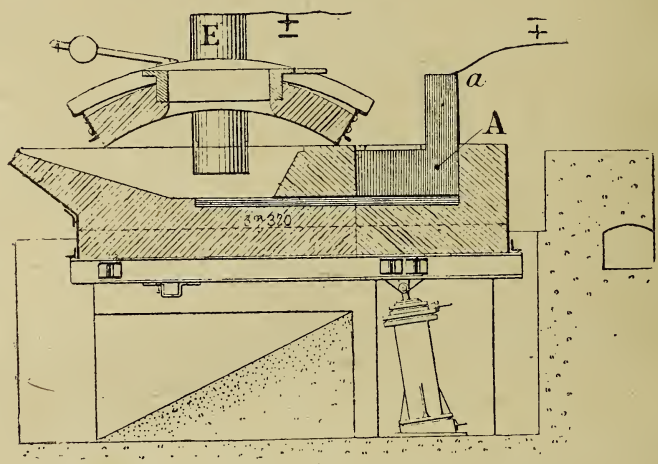


Fig. 177. — Four Chaplet : type basculant à une queue (coupe longitudinale).

rellement par suite de la disposition adoptée pour l'emplacement des électrodes.

L'appareil qui vient d'être décrit ne possède qu'une rallonge ou *queue a*. Lorsque le tonnage devient assez élevé, soit 7 tonnes environ, on est conduit, pour obtenir une meilleure répartition de l'énergie électrique, à utiliser un *four à deux queues* (pl. XV); le départ du courant se fait ainsi par deux masses métalliques, ce qui évite les échauffements exagérés.

Ces fours, consacrés à la fabrication de l'acier, sont tous actuellement des appareils oscillants; dans le four à une queue, le mouvement de bascule se produit sous la queue unique; dans celui à

deux queues, le vérin hydraulique est placé à l'opposé du bec de coulée.

Four Nathusius. — Le four Nathusius (*fig.* 178), qui est un type combiné de four à arc et à résistance, comporte trois électrodes de charbon, agissant à la surface du bain et pénétrant verticalement dans le foyer. Ces électrodes, disposées aux sommets d'un triangle équilatéral, sont reliées aux trois bornes d'une génératrice ou d'un transformateur triphasé. Trois autres électrodes d'acier disposées dans la sole, suivant aussi un triangle équila-

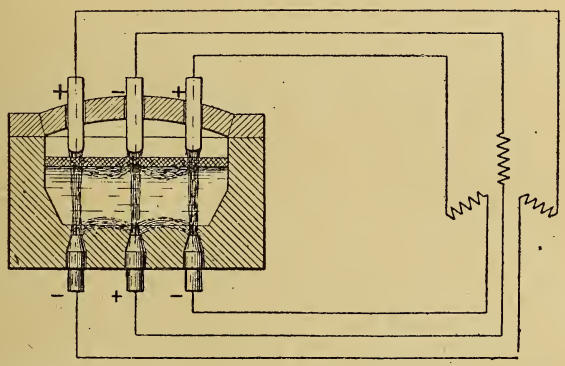


Fig. 178. — Four à acier Nathusius : schéma des connexions.

téral, communiquent avec trois autres bornes de la génératrice ou du transformateur. Ces trois dernières bornes sont obtenues en décomposant le point neutre de la machine et en le transportant ainsi dans la charge elle-même. La polarité des électrodes de surface et des électrodes de sole alternant, le courant relie entre elles, deux à deux, les électrodes de surface et les électrodes de sole ainsi que chaque électrode de surface à une électrode de sole. Il s'établit donc à travers toute la charge une circulation de courants très rapide et ces courants, loin d'être exclusivement superficiels comme dans le four Héroult, ou transversaux (de haut en bas) comme dans le four Girod, passent en outre d'une électrode de sole à l'autre, en chauffant par dessous la sole et le bain, ce qui est très avantageux au point de vue calorifique. La charge étant par-

courue en tous sens par des courants engendrant de la chaleur, le rendement est nécessairement très satisfaisant.

Le four possédant six foyers aux extrémités des électrodes, le chauffage doit évidemment être beaucoup plus rapide que dans ceux qui n'en possèdent que deux. De plus, comme les électrodes de surface sont disposées très près l'une de l'autre, les trois arcs sont chassés vers l'extérieur en raison des effets de répulsion électrodynamique des courants de même sens.

Fours des Usines Saint-Jacques, de Montluçon. — Ce four a été établi en vue surtout de la fabrication des aciers de qualité ; il a été étudié et construit entièrement aux usines Saint-Jacques de la « Cie des forges de Châtillon, Commentry et Neuves-Maisons » (Allier) et se rapproche davantage, comme principe, du type proposé primitivement par Ferranti que du type de Kjellin. C'est donc un four à induction. Il comprend (*fig.* 179 et pl. XVI) une sole annulaire A dans laquelle passe une branche d'un cadre en tôle C entouré lui-même d'un circuit inducteur D.

Dans l'étude des détails de construction, on a cherché à augmenter le rendement en utilisant des matériaux spéciaux tels que la tôle au silicium, l'acier au nickel non magnétique, etc. Les différents organes sont disposés de façon que les accidents inévitables dans la pratique ne puissent détériorer gravement le four.

La sole A est faite de matériaux réfractaires à l'intérieur d'une sorte de cuve annulaire en tôle fixée à un double berceau en acier moulé E. L'ensemble du four repose par ce berceau sur deux supports fixes, sur lesquels il peut osciller sous l'influence d'un cylindre hydraulique F, suivant le dispositif ordinaire des fours oscillants. Toute la partie métallique mobile est en acier au nickel non magnétique; la cuve en tôle est formée de quatre parties distinctes soigneusement isolées électriquement, de façon à éviter la formation d'un circuit fermé.

Le cadre inducteur C est rectangulaire; les tôles composantes sont en acier doux au silicium à forte résistivité et faible coefficient d'hystérésis; ces tôles ont une épaisseur d'un demi-millimètre ; elles sont isolées les unes des autres par des feuilles de papier d'amiante et maintenues par des boulons en acier au nickel

non magnétique isolés par des tubes en porcelaine. Le poids total de ce cadre est de 12.000 kilogrammes. Le circuit inducteur D, qui est placé juste au-dessous de la cuve annulaire supportant la sole,

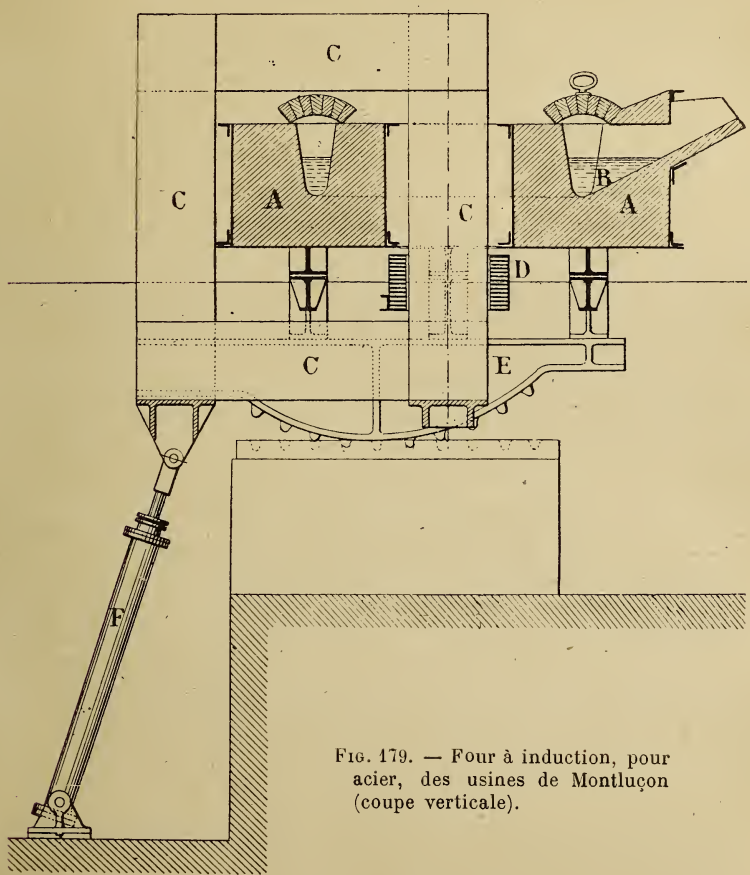


Fig. 179. — Four à induction, pour acier, des usines de Montluçon (coupe verticale).

est formé de lames de cuivre maintenues écartées les unes des autres par des isolants incombustibles. Le nombre de spires est de 22, mais peut être réduit à 18. D'après la disposition adoptée, la ventilation qui se produit par tirage dans la partie centrale de l'anneau est suffisante pour assurer le refroidissement du circuit

inducteur et du cadre de tôles; cependant on a prévu un ventilateur pour envoyer, en cas de besoin, un courant d'air sur cette partie de l'appareil.

Le courant employé est de l'alternatif à 16 périodes; il est fourni par un alternateur spécial de 400 kilowatts placé dans la station centrale, à 200 mètres environ du four; le courant est réglé au moyen d'un rhéostat d'excitation placé à côté de l'appareil.

Ce four permet au besoin d'obtenir de l'acier en partant de matières solides, mais la marche normale a été prévue en partant de métal liquide. Il est placé à proximité d'un four Martin oscillant de 5 tonnes daus lequel on peut prélever la quantité de métal nécessaire pour une opération du four électrique. Cette quantité de métal peut varier, suivant les cas, de 1.000 à 1.500 kilogrammes.

D'après G. Charpy, la marche des opérations est la suivante :

Une poche reçoit du four Martin oscillant, par exemple 1.200 kilogrammes de métal liquide, et les verse dans le four électrique. On donne immédiatement le courant et on le règle d'après la température du bain; on prélève des éprouvettes pour suivre l'opération et on fait au besoin des additions absolument comme dans un four Martin. On peut également faire des décrassages en inclinant le four. Quand le métal est au point cherché, on vide le four dans une poche, on procède à une réparation sommaire de la sole et on remplit à nouveau de métal liquide emprunté au four Martin. La durée d'une opération peut être très variable, suivant le résultat qu'on cherche ; en moyenne, elle est de deux à trois heures. Le four produit donc environ 12 tonnes de métal par 24 heures. On le maintient généralement en marche pendant 15 jours consécutifs, puis on le laisse refroidir pour refaire la sole.

Four Hiorth. — Ce four a été plus ou moins modifié au cours de ces dernières années dans le but d'accroître son rendement. Dans l'appareil représenté par les figures 180 à 182 qui représentent un type des plus récents, on fait usage d'un aimant *a* ayant la forme quadratique, fermé sur lui-même et entourant complètement la partie centrale du four. La bobine primaire comprend quatre bobines séparées, disposées en disques autour du faiseau quadratique ; les deux bobines *b* sont au-dessus du bain et les deux autres *c*

au-dessous; ces dernières sont refroidies par de l'eau ou de l'air. Ces différentes bobines sont mobiles et déplaçables en cas de réparations. Pour les coulées, on fait osciller le four *m*, mais le faisceau *a* reste fixe.

Pour un four ayant une capacité de 5 tonnes, le diamètre moyen de l'espace annulaire occupé par le bain de métal *d* est de 2 mètres environ; la largeur de cet espace est de 0m,20; la hauteur du bain

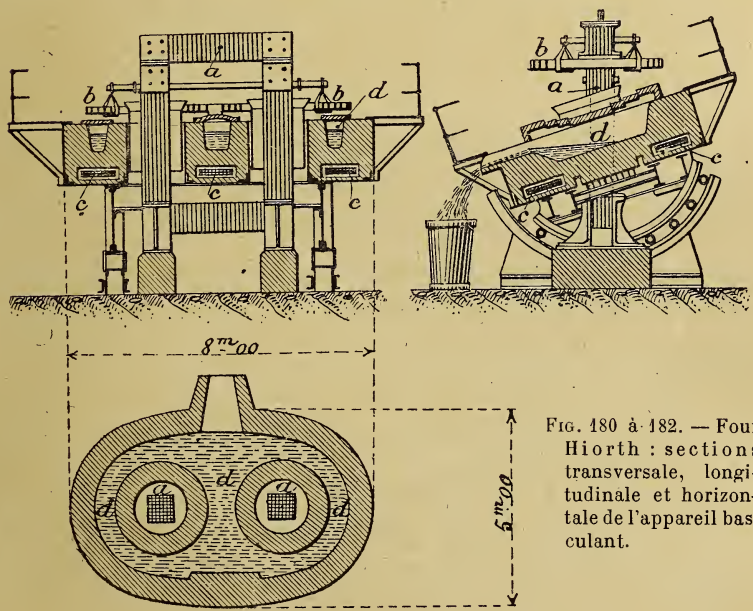


Fig. 180 à 182. — Four Hiorth : sections transversale, longitudinale et horizontale de l'appareil basculant.

est de 0m,27. Le circuit primaire est constitué par 15 tours sur chaque branche de l'armature, soit 8 au-dessous et 7 au-dessus du bain; chaque tour a une section de 1.000 millimètres carrés. A la température de 180°, les 15 tours de fil représentent une résistance de 0,003 ohm et pèsent 840 kilogrammes. Les dimensions du noyau *a* sont d'environ 40 et 50 centimètres et son poids de 15 tonnes. Le garnissage est en magnésie calcinée et les couvercles ou dalles en silice.

Le four Hiorth a surtout été utilisé jusqu'ici en Norvège, notamment à Jossingford. Comme matières premières, on emploie dans

cette dernière localité de la fonte blanche pure de Dannomera et du fer de Dannemora Walloon aux prix respectifs de 150 et 375 francs la tonne; ce sont ces mêmes produits qu'on utilise à Sheffield pour la fabrication au creuset des meilleurs aciers fins. Comme fondant, on emploie le *laitier blanc jaunâtre*, vitreux et translucide des fourneaux de Dannemora; on le mélange au besoin à de la fluorine pour augmenter sa fluidité.

La fonte de Dannemora et le fer Walloon répondent en moyenne aux compositions suivantes :

	Fonte.	Fer.
Carbone	3,80 %	
Silicium	0,310	0,107 %
Manganèse	1,727	0,013
Soufre	0,025	0,068
Phosphore	0,020	0,009

Les aciers obtenus ont donné de 0,76 à 1,42 % de carbone, 0,107 à 0,13 % de silicium, 0,253 à 0,322 de manganèse, 0,008 à 0,010 % de soufre et 0,019 à 0,021 % de phosphore. On les utilise surtout comme aciers à outils.

Four Röchling-Rodenhauser. — En tant que four à induction, il se rapproche du type Kjellin; toutefois, tandis que ce dernier est un appareil utilisant uniquement le chauffage par induction, le four Röchling est chauffé à la fois inductivement et par résistance.

Le canal de fusion affecte la forme d'un 8 (*fig.* 183 à 185) dont chacune des boucles C enveloppe l'une des branches H du noyau inducteur. En outre, la partie moyenne D, formée par la réunion des deux boucles, se trouve élargie et constitue une sorte de chambre de travail. C'est sur cette partie du bain métallique que l'on fait agir le chauffage par résistance, au moyen d'un enroulement spécial B alimenté lui-même inductivement. L'adjonction de cet enroulement améliore le four au point de vue électrique et en relève le facteur de puissance; d'autre part, l'existence de la chambre de travail facilite les opérations métallurgiques.

Le circuit magnétique est de forme carrée, avec noyaux de section oblongue formés par des tôles de fer doux dans l'empaquetage desquelles sont ménagés des canaux de ventilation.

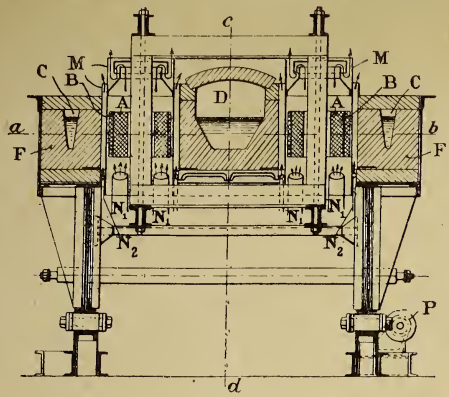


Fig. 184.

Four Röchling-Rodenhauser : coupe longitudinale.

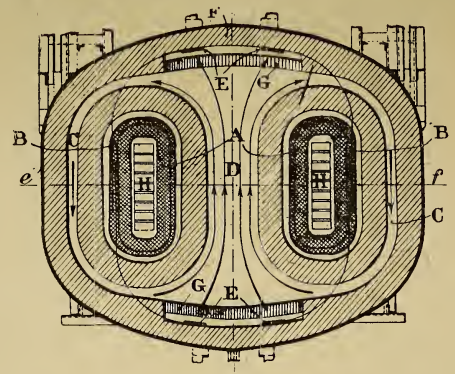


Fig. 185.

Four Röchling-Rodenhauser : coupe horizontale.

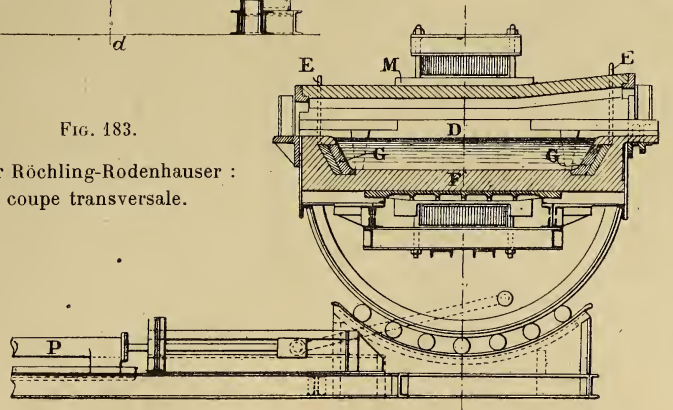


Fig. 183.

Four Röchling-Rodenhauser : coupe transversale.

Chaque noyau porte une bobine primaire A et une bobine secondaire B. C'est le courant induit, dans ces bobines secondaires, qui est utilisé pour le chauffage par résistance de la chambre de travail.

Pour faciliter la coulée, ce four est monté sur des galets roulant le long d'un rail concave ; son inclinaison dans le sens de la longueur des canaux C et D est obtenue au moyen de deux pistons hydrauliques P.

Les pertes de chaleur par radiation sont réduites, autant que possible, grâce aux couvercles placés sur les canaux C et D et aux deux portes qui ferment hermétiquement les ouvertures de chargement et de coulée terminant le canal central. Enfin, les bobines du transformateur sont protégées contre toute élévation de température par une enveloppe en cuivre mince M, dans l'intérieur de laquelle circule de l'air.

Le four est établi pour une tension primaire de 5.000 volts à 15 périodes ; la consommation de courant varie entre 200 et 300 kilowatts-heure par tonne d'acier.

La masse du four F est composée de briques réfractaires et garnie d'un revêtement basique formé de magnésie contenant 10 à 12 % de goudron, et que l'on tasse autour d'une forme occupant la position des canaux et de la chambre de fusion.

Les électrodes E, servant à l'introduction du courant dans la résistance, sont formées de tôles d'acier ondulées et recouvertes d'un mélange G de magnésie, dolomie et goudron. Les plaques métalliques ne plongent pas dans le bain et n'y produisent pas d'arc ; le courant n'y passe que lorsque le revêtement qui les protège est devenu conducteur sous l'influence d'une élévation suffisante de température.

Au bout de trois mois d'usage, on a pu constater que ces plaques étaient à peine corrodées.

Pour mettre le four en marche, on le chauffe en plaçant dans les rigoles des anneaux de fer doux que l'on porte, à l'aide du courant induit, jusque vers 800 et 900°. On enlève ensuite ces anneaux et on charge avec de la fonte brute liquide, venant du haut-fourneau, puis on continue à chauffer. Une fois la température obtenue, on coule une partie du métal.

En somme, la principale particularité de ce four consiste dans l'emploi d'une bobine primaire à deux enroulements au lieu d'un seul. Le premier forme le circuit primaire d'un transformateur dont le secondaire est constitué par le bain de métal; le second enroulement forme le circuit primaire d'un second transformateur dont le secondaire est constitué par les plaques E destinées, par leur échauffement, à accroître la température du bain de métal dans la zone D. Le chauffage de cette dernière, ou zone de travail proprement dite, se produit donc de deux façons en quelque sorte superposées : directement par le courant induit transmis par le noyau quadratique et indirectement par les résistances E chauffées, et aussi par induction.

L'opération métallurgique proprement dite commence alors et se conduit comme au four Martin.

Le réglage de la température peut être obtenu d'une façon très précise en agissant sur le courant inducteur; le fonctionnement de l'appareil est d'ailleurs très uniforme, les génératrices n'étant pas exposées à subir des à-coups dangereux.

Le facteur de puissance de ce four est généralement élevé; il atteint en moyenne 0,875.

CHAPITRE VII

ALLIAGES ET COMPOSÉS MÉTALLIQUES

§ I. — ALLIAGES DE CUIVRE. — BRONZES ET LAITONS SPÉCIAUX

Cupro-manganèse. — Jusqu'à ces dernières années, le cupro-manganèse a été obtenu par l'aluminothermie. La réduction du bioxyde de manganèse par le charbon en présence du cuivre, au four électrique, est plus économique : le manganèse mis en liberté par le charbon s'allie au cuivre et l'alliage résultant est recueilli à l'état fondu au fond du creuset. Le procédé le plus employé actuellement repose sur l'union directe des deux métaux par fusion.

On a aussi utilisé l'affinage du siliciure de manganèse par l'oxyde de cuivre en présence de chaux et de carbonate de soude : on obtient ainsi des alliages assez purs, à teneurs variées en leurs deux éléments, et une scorie très fusible, mais ce procédé n'est pas très économique.

Les cupro-manganèses sont surtout employés pour la fabrication de certaines pièces dont on exige une grande ténacité même à température élevée : hélices de navires, barres d'entretoises des locomotives, tubes, etc. Ils renferment généralement de 2 à 8 $^0/_0$ de manganèse.

Bronzes au manganèse. — Ils renferment de 80 à 90 $^0/_0$ de cuivre, de 8 à 15 $^0/_0$ d'étain et de 1 à 5 $^0/_0$ de manganèse. Leurs emplois sont à peu près les mêmes que ceux du cupro-manganèse, mais comme ils sont plus durs, on leur réserve certaines applications pour lesquelles ne conviennent pas les premiers; leur dureté

Four à induction pour la fabrication de l'acier (Usines de Montluçon).

est en effet intermédiaire entre celle de l'acier doux et celle de l'acier trempé.

Certains *bronzes forgeables au manganèse* supportent de façon remarquable le travail à chaud, le forgeable et le laminage au rouge cerise. On les obtient aisément au four électrique par union directe des éléments.

Laitons au manganèse. — Ils renferment de 50 à 75 % de cuivre, de 20 à 40 % de zinc et de 1 à 10 % de manganèse. On les prépare en ajoutant du cupro-manganèse à l'alliage cuivre-zinc fondu quelques instants avant la coulée. On peut aussi agir comme pour le cupro-manganèse, c'est-à-dire en réduisant l'oxyde de manganèse par le charbon en présence du cuivre ; on ajoute ensuite la quantité de zinc nécessaire.

Les laitons au manganèse ont reçu des applications importantes. On les emploie :

1° En pièces *moulées*, pour la fabrication des hélices, des tubes lance-torpilles, des gouvernails, des cylindres hydrauliques et de toutes les pièces devant supporter intérieurement de fortes pressions;

2° En pièces *forgées*, pour la fabrication des arbres d'hélices, des boulons, des tiges de pistons et tiroirs, des frettes;

3° En barres *étirées* pour la fabrication des pièces de décolletage demandant une forte résistance mécanique, notamment des boulons et des rivets.

Ces alliages sont en outre avantageusement utilisés dans les bâtiments marins à cause de la propriété importante qu'ils possèdent de résister à l'eau de mer et de n'exercer aucune action sur la boussole.

Cette qualité de résistance à l'eau de mer peut être démontrée par ce fait que des moulages de bronze manganeux immergés pendant une année dans une eau acidulée à raison de 16 grammes d'acide sulfurique pour 4,6 litres d'eau n'ont subi aucune corrosion de la part de ce liquide. Leur résistance à la traction n'avait de même pas varié sensiblement pendant toute la durée de l'essai.

On peut enfin se servir de ces alliages, sous forme de tôles, pour la construction des plaques devant être soumises à des températures un peu élevées.

Manganin. — Cet alliage, encore désigné sous le nom de *constantan* par suite de son coefficient de dilatation très faible (coefficient de température = 0,000.03), présente la composition suivante :

Cuivre	58 %
Nickel	41
Manganèse	1

On l'emploie surtout pour la fabrication des fils pour boîtes de résistance utilisées dans les mesures électriques.

Cupro-aluminium (*bronze d'aluminium*). — V. p. 277.

Cupro-chrome ou **Bronze chromé.** — Cet alliage se prépare généralement par l'aluminothermie, mais on peut aussi l'obtenir par voie électrothermique par l'union directe des deux éléments ou en réduisant le siliciure de chrome par l'oxyde de cuivre et en ajoutant au mélange un peu de cuivre métallique et de chaux. Cette méthode est plus facile à appliquer dans le cas du cuprochrome que dans le cas du chrome métallique, l'oxyde de cuivre étant plus aisément réductible que les oxydes de chrome.

Cet alliage est surtout utilisé pour la fabrication des fils télégraphiques et téléphoniques grâce à sa charge de rupture élevée.

Cupro-silicium, Bronze siliceux. — On connaît actuellement cinq siliciures de cuivre définis : $SiCu^4$, $SiCu^3$, $SiCu^2$, Si^3Cu^2 et Si^4C^{19}; ils forment par leur association les alliages industriels désignés sous les noms de *cupro-silicium*, *cuivre silicié* ou *silico-cuivre*. On peut les obtenir de différentes façons au four électrique :

La méthode la plus courante est celle basée sur la réduction de la silice par le charbon en présence du cuivre. Elle est analogue à celle de la préparation du *ferro-silicium* (p. 404); on substitue simplement le cuivre au fer. Comme charbon, on utilise souvent le charbon de bois à cause de sa pureté. Comme silice, on peut se servir de quartz pur (cristal de roche), de sable blanc ou de grès. Par ce procédé, il est facile de produire des alliages à teneurs variées en silicium, notamment à 20, 40, 50, 70 et 90 % Si. On

utilise ensuite ces alliages types pour la préparation des autres alliages ; il suffit pour cela de les mélanger en proportions convenables, soit entre eux, soit avec du cuivre pur.

Cette méthode de fabrication des alliages types par réduction de la silice sur un bain de cuivre ne présente aucune difficulté pratique; une tension de 35 à 40 volts paraît convenable. Le rendement est d'environ 1 kilogramme de silicium par cheval-jour pour les teneurs de 20 à 30 °/₀ de silicium; il tombe rapidement quand cette teneur augmente et atteint à peine 500 grammes pour les teneurs élevées en silicium. Ces alliages sont facilement fusibles au four électrique. D'après Frilley, la refonte par mélange d'alliages à teneurs différentes ou d'un alliage avec du cuivre est un peu plus délicate. Si l'on veut éviter les pertes par volatilisation du cuivre, il ne faut pas dépasser 25 volts et avoir soin de travailler sur un four chaud et le plus rapidement possible ; l'addition d'une petite quantité de fluorine comme fondant facilite l'opération sans présenter d'inconvénients sérieux.

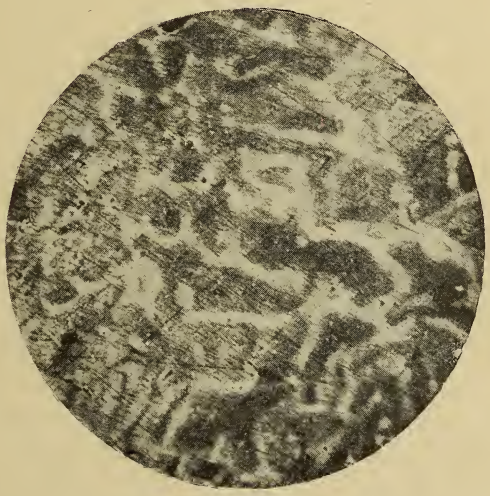


Fig. 186. — Cuivre silicié à 0,1 °/₀ Si et 98,6 °/₀ Cu. Attaque à l'eau régale et au perchlorure de fer avec lavage au fluorure d'ammonium chaud. *Solution solide.* (D'après L. Baraduc-Muller.)

La préparation du cupro-silicium par union directe des éléments, cuivre et silicium, est un peu plus longue, mais elle permet d'obtenir des alliages très purs et parfaitement homogènes; en variant les proportions des éléments dans le mélage initial, il est ainsi facile de préparer toute une gamme d'alliages avec teneurs variées en cuivre et en silicium.

Les propriétés des alliages de cuivre et de silicium ont été étudiées par de nombreux savants, en particulier par Hampe, Portevin, Lebeau, Gin, Frilley, Baraduc-Muller. Jusqu'à 8 % de silicium, ils ont une cassure jaunâtre et grenue. De 8 à 30 % de silicium, la cassure est brillante, blanc d'argent ; on trouve parfois dans les culots de petites géodes tapissées de cristaux rougeâtres. A l'air humide, la cassure s'altère rapidement et prend une teinte de couleur uniforme, rose d'abord, puis rougeâtre. De 30 à 40 %, la cassure prend un aspect grenu et cristallin. A partir de 40 % de silicium, apparaissent les cristaux caractéristiques du silicium. Le même aspect subsiste jusqu'à 60 % et, à partir de cette teneur, la masse, de couleur gris d'acier, ressemble à un conglomérat très serré et homogène de cristaux enchevêtrés de silicium. Voici la densité de quelques-uns de ces alliages :

Si %	Densité	Si %	Densité
9,59 %	8,03	50,40 %	3,90
17,98	6,90	69,60	3,00
34,40	5,67	90,50	2,54

La courbe des densités montre trois points d'inflexion à 18 %, 22,5 % et 40 % de silicium qui correspondent aux siliciures $SiCu^2$, Si^2Cu^3 et Si^3Cu^2.

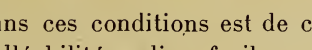
Les types de cupro-silicium les plus employés dans l'industrie sont ceux à 10, 15, 30, 35 et 50 % de silicium. Une de leurs principales applications est le raffinage de certains alliages de cuivre : bronzes, laitons, etc. Le silicium qu'ils renferment sert à réduire les oxydes du bain métallique fondu qui se forment toujours lors du chauffage et qui se dissolvent dans le métal en modifiant ses propriétés. Les alliages riches en silicium servent aussi à la fabrication des bronzes et cuivres siliceux renfermant de 0,2 à 3,5 % de silicium utilisés comme fils télégraphiques et téléphoniques. Le silicium a en effet pour résultat, dans ces alliages, d'accroître la résistance mécanique sans diminuer sensiblement la conductibilité électrique ; on les désigne parfois sous le nom de *bronzes siliceux à haute conductibilité*. Ils ne doivent cependant pas renfermer une trop forte proportion de silicium, sous peine de voir leur conductibilité sensiblement diminuée.

Certains cupro-siliciums sont aussi utilisés dans la fabrication des câbles, des rivets, des plaques de foyers de locomotives.

Alliages cuivre-tungstène. — En raison du point de fusion très élevé du tungstène, on arrive difficilement à obtenir ces alliages par union directe des éléments. On les prépare, par contre, avec facilité en faisant réagir le siliciure de cuivre fondu sur l'acide tungstique. Les *cupro-tungstènes* ainsi obtenus contiennent de 45 à 60 % de cuivre et de 40 à 55 % de tungstène.

On fabrique aussi des alliages de cuivre et de tungstène plus ou moins complexes : les *bronzes au tungstène* renferment environ 8 % de cuivre, 15 % d'étain, 1,50 à 2 % de tungstène et une faible quantité (0,5 %) de zinc ; le *platinoïde* renferme environ 60 % de cuivre, 4 % de tungstène, 25 % de zinc et 14 % de nickel ; il est très résistant, mais il ne doit alors contenir aucune trace de carbone.

Cupro-vanadium. — En chauffant au four électrique un mélange d'anhydride vanadique, d'oxyde de cuivre et de charbon, on obtient un alliage cuivre-vanadium, conformément à l'équation ci-après :



$$2n\mathrm{CuO} + \mathrm{Va^2O^5} + 11\mathrm{C} = 2\mathrm{Cu}^n\mathrm{Va} + 11\mathrm{CO}.$$

L'alliage préparé dans ces conditions est de couleur bronzée, possède une grande malléabilité, se lime facilement et a une dureté supérieure à celle du cuivre.

Par l'électrolyse ignée d'un composé de vanadium fondu en présence d'une cathode de cuivre liquide, on obtient des alliages de couleur différente suivant le pourcentage de vanadium ; à 6,5 % de ce métal, l'alliage est de teinte jaune clair et paraît renfermer la combinaison définie $\mathrm{Cu^{12}Va}$; à plus de 6,5 % de vanadium, ils ont une teinte mal définie vu l'hétérogénéité de l'alliage qui est en outre très cassant.

Le vanadium, ajouté au cuivre dans la proportion de 1 à 2 %, permet à celui-ci de se couler et de se mouler aisément sans cavités ni soufflures. Les pièces obtenues sont revêtues d'une couche superficielle rougeâtre due sans doute à l'oxydation du vanadium ; elles possèdent une grande résistance mécanique.

§ II. — ALLIAGES DE NICKEL

Nickelo-silicium. — Les alliages de nickel et de silicium sont formés, soit de siliciures de nickel, soit de silicium libre juxtaposé à un siliciure défini. Les siliciures définis signalés jusqu'ici sont : $SiNi^4$, $SiNi^3$, $SiNi^2$, Si^2Ni^3, SiNi et Si^3Ni^2 (1).

La fabrication du nickelo-silicium au four électrique ne présente aucune difficulté : on peut mettre à profit, soit la réduction par le charbon de bois d'un mélange d'oxyde de nickel et de silice, soit la réduction de l'oxyde de nickel seul par le carborundum. Pour éviter, surtout pour les alliages à faible teneur en silicium, la présence d'un trop grand excès de carbone, on peut effectuer la réduction du mélange dans un four à deux électrodes et sur sole en dolomie ; on amorce la réaction sur un bain de nickel fondu.

Les produits ainsi obtenus, qui peuvent renfermer des quantités variables de silicium (10, 20, 40, 70 %), servent ensuite à la préparation d'alliages renfermant une proportion quelconque de silicium, soit de 3,5 à 70 % dans le cas envisagé ; on opère par fusion soit de ces composés entre eux, soit d'un ou plusieurs siliciures avec du nickel pur.

La figure 1 de la planche XVIII représente, d'après L. Baraduc-Muller, un alliage nickel-silicium à 33,5 % de silicium ayant la composition suivante :

Silicium	33,50 %
Nickel	65,70
Fer	0,10
Carbonne	0,45

Les parties noires correspondent à des fissures séparant des aiguilles cristallines très longues de siliciure (plages blanches) ; on y voit aussi quelques lots plus clairs du silicium Si^3Ni^2.

Les nickelo-silicium renfermant plus de 5 % de silicium ont

(1) D'après Frilley, les siliciures Ni^4Si et Ni^2Si ne seraient que des mélanges $2(Ni + Ni^2Si)$ et $(Ni + Ni^2Si)$. Les recherches par voie chimique montrent que les deux composés $SiNi^2$ et SiNi représentent les deux limites de siliciuration du nickel.

une teinte gris foncé ; ils fondent facilement, sont très durs, assez fragiles et rappellent les propriétés d'un acier à 1,4 % de carbone. De 5 à 20 % de silicium, ils sont blancs et brillants. De 20 à 35 % de silicium, ils sont moins brillants et éclatent sous le marteau ; à 32 % Si, on y rencontre de longues aiguilles brillantes, souples et légèrement jaunâtres. De 35 à 40 % de silicium, ils montrent une cassure terne et, à partir de 50 % Si, l'alliage a l'aspect du silicium fondu. Voici quelques chiffres de densités, d'après M. Frilley :

Si %	Densité	Si %	Densité
3,50 %	8,15	44,70 %	4,60
14,68	7,37	57,34	3,93
32,06	5,73	66,82	3,50

Au point de vue du magnétisme, les alliages renfermant de 4,7 à 10 % de silicium perdent leurs propriétés magnétiques lorsque la température croît. A la température ordinaire, les alliages pauvres en silicium sont magnétiques, comme le nickel. Cette propriété diminue à partir de 15 % de silicium et disparaît complètement entre 20 et 30 % Si. A 1.000°, les alliages renfermant de 14,8 à 20,2 % de silicium sont encore faiblement magnétiques.

Le principal emploi du nickelo-silicium est la fabrication des *aciers spéciaux au nickel et au silicium*. Au point de vue industriel, le silicium relève les points de transformation des aciers au nickel ; il modifie par conséquent les pourcentages de nickel pour lesquels se font les passages d'une structure à l'autre. En outre, l'influence du silicium dans un acier au nickel se traduit par une action plus marquée de la trempe, mais cette action est au détriment de la résistance au choc qui est sensiblement nulle dans le sens perpendiculaire au laminage. L. Guillet conseille de ne pas dépasser 2 % dans les quantités de silicium à ajouter aux aciers au nickel.

Le *ferro-silico-nickel* (p. 447) est parfois employé concurremment au *nickelo-silicium* pour la fabrication des aciers spéciaux.

Nickelo-chrome. — On peut préparer avec facilité des alliages de nickel et de chrome en opérant sur le siliciure de chrome conformément à la réaction suivante :

$$SiCr^2 + 2NiO + (n - 2)Ni + CaO = Cr^2Ni^n + SiO^3Ca.$$

Cet alliage peut servir aux mêmes usages que le nickel sur lequel il a l'avantage d'être plus dur et plus résistant.

L'alliage nickel-chrome présentant la composition suivante :

Nickel	25,00 %
Chrome	73,75
Carbone	1,00
Silicium	0,25

est actuellement utilisé pour la préparation des *aciers spéciaux au nickel et au chrome*. On lui substitue cependant parfois l'alliage nickel-molybdène à 50 ou 70 % de molybdène.

Dans les fours électriques de laboratoire à résistance, le nickelo-silicium est employé en fil ou ruban enroulé autour d'une chambre rectangulaire ou cylindrique en alundum. Il possède en effet une résistivité près de dix fois supérieure à celle du platine, et 60 fois supérieure à celle du cuivre. Il est à peine oxydable même à des températures très élevées, se dilate peu et ne se déforme pas sensiblement à haute température. L'alliage le plus employé pour cet usage contient :

Nickel	80 à 95 %
Chrome	20 à 5

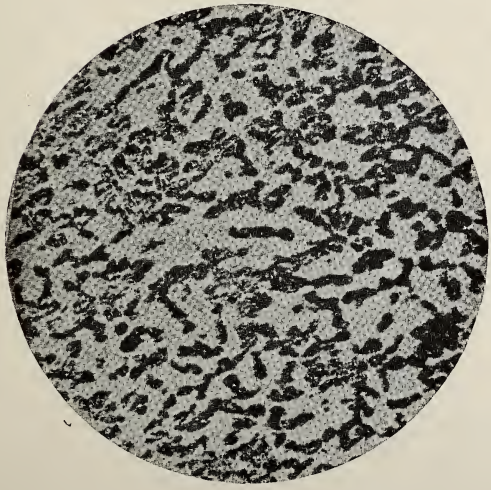
Un four modérément conduit et fait de cet alliage peut fonctionner environ 1.000 heures sans réparation et donner 1.100° de température maximum.

Nickelo-manganèse. — Cet alliage peut être aisément obtenu au four électrique par union directe des deux métaux. Ils sont malléables et se laissent facilement limer. Ils sont peu altérables à l'air et leur aspect rappelle celui du nickel. Ils sont complètement dissous par les acides usuels et leur attaque est très vive, même à la température ordinaire, lorsque la proportion de manganèse dans l'alliage est assez élevée. En raison de leur malléabilité excessive, il est très difficile de les réduire en poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon et, pour les obtenir dans cet état, il faut avoir recours à la lime.

Nickelo-tungstène. — On le prépare généralement par l'aluminothermie, mais il est également possible de l'obtenir au four

ALLIAGES NICKEL-SILICIUM

1. Alliage nickel-silicium à 24 % at. Si.
(Gross. : 24 diam.)



2. Alliage nickel-silicium à 34 % at. Si et refroidi lentement.
(Gross : 70 diam.)

ALLIAGES NICKEL-SILICIUM

1. Alliage nickel silicium à 33 % Si.
Attaque à l'acide chlorhydrique alcoolique. (D'après L. Baraduc-Muller.)

2. Alliage nickel-silicium à 43 % at. Si, trempé à 900°,
(Gross. : 70 diam.)

électrique en mettant en présence le siliciure de tungstène et l'acide tungstique. On ajoute un peu de chaux qui aide à la formation des scories. De cette façon, on peut obtenir des alliages renfermant de 50 à 75 % de tungstène, peu fusibles en raison de la présence, en forte proportion, du tungstène.

On fabrique industriellement au four électrique un alliage de nickel et de tungstène contenant peu de carbone et dont la composition moyenne peut être représentée par les chiffres suivants :

Nickel	24,50 %
Tungstène	74,50
Carbone	0,75
Silicium	0,25

Pratiquement, on peut obtenir aussi ces alliages en partant du tungstate neutre de nickel préparé en fondant du tungstate monosodique avec du chlorure de nickel et du chlorure de sodium. A l'aide d'un lavage soigné, on recueille des cristaux de couleur noir verdâtre, qui, par réduction au four électrique, donnent du nickelo-tungstène contenant 3 % de carbone.

Cet alliage paraît convenir surtout pour la préparation des aciers qui exigent à la fois une grande dureté et une résistance à la rupture et au choc très élevée. On munit parfois les projectiles d'artillerie de cônes de nickel-tungstène à 60 % de tungstène et 40 % de nickel; c'est surtout le cas des projectiles de marine et d'artillerie de siège destinés à perforer des pièces de métal. Néanmoins le prix encore trop élevé du tungstène s'oppose à la généralisation de son emploi pour les munitions de guerre.

Nickelo-molybdène. — Il existe quatre combinaisons définies de molybdène et de nickel : Mo^2Ni, $MoNi$, $MoNi^2$ et $MoNi^3$. L'alliage Mo^2Ni est plus fusible que le molybdène et le ferro-molybdène, propriété intéressante au point de vue de ses emplois en métallurgie.

Il est facile, au four électrique, d'obtenir du nickelo-molybdène en affinant le carbure de ce métal par l'oxyde de nickel, d'après l'équation :

$$CMo^2 + NiO = NiMo^2 + CO.$$

On obtient ainsi un alliage titrant environ 75 % de molybdène.

On arrive aussi à de bons résultats en faisant réagir le bioxyde de molybdène sur le siliciure de nickel, ou le siliciure de molybdène sur l'oxyde de nickel. Les alliages préparés dans ces conditions renferment des teneurs variées des deux éléments composants.

Nous donnons ci-dessous la composition de trois nickelo-molybdènes industriels :

	N° 1	N° 2	N° 3
Nickel	21,60 %	57,80 %	30 %
Molybdène	70,53	36,25	68
Carbone	2,94	1,08	0,75
Silicium	0,42	0,14	1,25
Fer	3,08	1,60	»

Au point de vue de leurs applications, les alliages nickel-molybdène méritent d'être appréciés par les propriétés spéciales de dureté et de résistance mécanique qu'ils communiquent à l'acier. L'alliage à 70 % de molybdène est employé pour la fabrication des aciers destinés à la fonte des grosses pièces forgées telles que les bielles et les arbres d'hélice. On s'en sert également, dans la proportion de 0,05 à 1 %, pour la préparation des aciers de blindages et des obus qui contiennent déjà du chrome et nécessitent une grande dureté.

Le nickelo-molybdène à faible dose est utilisé dans les aciers pour canons et fusils, ainsi que dans les aciers de tréfilage et les tôles de chaudières à haute pression telles que celles employées dans les torpilleurs.

Les alliages à 75 % de molybdène augmentent notablement la ductilité des aciers durs et, en outre, leur permettent de supporter des allongements considérables.

Nickelo-vanadium. — On peut obtenir du nickelo-vanadium assez pur en partant d'une fonte carburée de vanadium el de nickel préparée en réduisant par le charbon un mélange des deux oxydes, de manière à obtenir la réaction suivante :

$$2Va^2O^5 + NiO + 15C = (4CVa + Ni) + 11CO.$$

La fonte ainsi obtenue est traitée au four électrique par l'oxyde de nickel dont l'oxygène s'empare du carbone de la fonte, affine celle-ci et permet au nickel de se combiner librement au vanadium.

On a alors :

$$(CVa + Ni) + NiO = VaNi^2 + CO.$$

L'alliage est ensuite coulé dans des lingotières en magnésie ou en bauxite.

§ III. — ALLIAGES SPÉCIAUX D'ALUMINIUM

Alliage aluminium-platine. — Le platine s'allie assez facilement à l'aluminium comme avec la plupart des métaux, mais la préparation des alliages de ces deux éléments est assez difficile en raison du grand dégagement de chaleur qui se produit lorsqu'on les fond simultanément. En outre, l'oxydation facile de l'aluminium, qui se recouvre rapidement d'une couche d'alumine, empêche la réaction.

Pour éviter un brusque dégagement de chaleur, qui peut amener la perte d'une partie de l'alliage par projection, le mieux est de fondre d'abord l'aluminium et d'introduire ensuite dans le bain fondu un fil de platine qui s'y dissout lentement en formant l'alliage désiré. L'emploi d'un four électrique à creuset formant résistance (*fig.* 9, p. 11), qui permet de dépasser facilement la température de fusion du platine, convient très bien à cette préparation.

Les alliages de platine et d'aluminium semblent devoir être surtout réservés à certains travaux de bijouterie, concurremment au platine pur, d'un prix si élevé aujourd'hui. Ils pourraient aussi être avantageusement utilisés pour l'analyse d'un grand nombre de substances chimiques, sous forme de creusets, tubes, capsules, etc., particulièrement pour les opérations de calcination.

Alliages aluminium-chrome. — L'emploi du four électrique permet d'obtenir ces alliages à bon compte. On commence par introduire dans l'appareil une certaine quantité d'aluminium, ou un mélange de chrome et d'aluminium juste nécessaire pour amorcer l'arc, puis on baisse l'électrode supérieure. Dès que la masse métallique est fondue, on charge progressivement le four avec un mélange d'alumine et de chromite (ou de sesquioxyde de chrome pour les alliages purs). L'alliage est recueilli à l'état liquide dans une

lingotière, grâce à un trou de coulée ménagée à la partie inférieure du four. Pendant l'opération, ce trou de coulée est obstrué par un tampon d'argile.

Les alliages d'aluminium et de chrome, encore peu employés, sont susceptibles de multiples usages : pièces mécaniques devant subir des frottements, objets divers d'appareillage, pièces d'outillage, constructions automobiles. Certains aciers renferment aussi une faible proportion de ces deux éléments. On emploie également des alliages complexes *aluminium-chrome-cuivre* et certains *bronzes* ternaires et quaternaires à teneurs variées de ces deux éléments pour la fabrication des pièces de petite mécanique.

Au point de vue des propriétés mécaniques, encore peu étudiées, de ces alliages, on a constaté que, pour avoir un alliage supportant le martelage et le laminage, il ne faut pas que le chrome dépasse 3 $^0/_0$ dans le produit final. L'alliage à 7 $^0/_0$ est cassant et sa structure finement cristalline; l'alliage à 13 $^0/_0$ est entièrement cristallisé et se pulvérise facilement au mortier. Le chrome durcit fortement l'aluminium et la dureté ainsi acquise, d'après Richards, se conserverait même par le recuit. L'alliage le plus recommandable à ce point de vue semble être celui à 2,3 $^0/_0$ de chrome.

Alliages aluminium-manganèse. — Ces alliages se préparent généralement par union simple de leurs éléments, aluminium et manganèse, ce dernier devant être d'origine aluminothermique pour les alliages purs. Ceux à 40 ou 50 $^0/_0$ de manganèse sont aussi obtenus directement par l'aluminothermie.

On a également préparé ces alliages au four électrique par le procédé Langley, qui consiste à réduire en même temps la cryolithe et l'oxyde de manganèse. Ce procédé est économique, mais il ne donne pas des alliages très purs.

Les alliages peu riches en manganèse (1 à 3 $^0/_0$) sont utilisés dans l'industrie automobile et pour la carrosserie; ils sont constitués par une solution aluminium-manganèse. Leurs applications se répandront certainement le jour où ils seront mieux connus; ils ont pour principaux concurrents, à l'heure actuelle, certains bronzes et laitons complexes au manganèse et notamment l'alliage manganèse-cuivre-aluminium qui a de nombreux usages.

Au point de vue mécanique, les alliages aluminium-manganèse ont une résistance à la rupture supérieure à celle de l'aluminium. Cependant, au-delà de 10 % de manganèse ils deviennent durs et fragiles; de plus, entre 30 et 80 % d'aluminium, ils s'altèrent rapidement au contact de l'air et tombent en poussière; les alliages riches en aluminium renferment en effet surtout le constituant Al^2Mn^3 dont la forme cristalline peut se modifier presque spontanément.

Nous donnons ci-dessous les résultats d'essais mécaniques sur plusieurs alliages riches en aluminium :

Al %	Mn %	RÉSISTANCE A LA RUPTURE	ALLONGEMENT
99,02	0	10kg,2	7 %
99,51	0,42	11,5	6
99,03	0,84	13,2	6
98,21	1,65	14,6	6
97,07	2,73	15,3	5

Au point de vue chimique, on constate que les alliages à basse teneur en manganèse résistent mieux à l'eau ordinaire et à l'eau de mer que les autres alliages d'aluminium. Cette propriété permettrait de les utiliser avec profit dans la construction des bâtiments marins.

Alliages aluminium-tungstène. — On peut obtenir ces alliages en projetant de l'aluminium fondu sur de l'acide tungstique, ou par voies aluminothermique et électrothermique combinées. Leurs propriétés mécaniques varient avec le traitement. Nous donnons ci-dessous la valeur de la résistance à la rupture et de l'allongement pour un alliage titrant 50 % de tungstène :

TRAITEMENT	RÉSISTANCE A LA RUPTURE	ALLONGEMENT
Alliage coulé	15kg,5	1,5 %
— recuit	18	10
— laminé et recuit	25	4

Ces alliages sont d'autant plus denses qu'ils renferment plus de tungstène, ce métal ayant un poids spécifique très élevé (17,5) comparativement à celui de l'aluminium.

§ IV. — ALLIAGES INDUSTRIELS DIVERS

Phospho-manganèse. — Le phospho-manganèse est utilisé depuis quelques années dans certaines opérations métallurgiques et principalement dans celles des convertisseurs et fours Martin basiques. La vente de ce produit est encore restreinte, mais elle pourra devenir importante lorsque l'industrie sera en mesure de le produire a un prix acceptable.

Un procédé de fabrication de cette substance repose sur la réduction du phosphate de chaux par l'action simultanée du carbone et du manganèse en présence d'un agent tel que l'acide silicique, capable de scorifier la chaux à la température de réaction. Pratiquement, la préparation s'effectue par la réduction simultanée du phosphate de chaux et du minerai de manganèse, mais on peut aussi bien réduire le phosphate de chaux par le *silico-manganèse* (p. 361).

Pour la production d'une tonne de phospho-manganèse ainsi préparé, il faut compter pratiquement les dépenses suivantes :

Phosphate de chaux à 68 % P^2O^5.....	1.750 kg.
Minerai de manganèse à 50 % Mn.....	1.450
Silice	600
Coke	800
Electrodes.....	80

La dépense d'énergie est de 6.800 kilowatts-heure environ. Ces chiffres tiennent compte des pertes dans les scories et par volatilisation.

Le phospho-manganèse est formé par l'union de divers phosphures de manganèse et sa composition paraît comprise entre PMn^3 et PMn^4. Il comprend aussi une certaine proportion de phosphure de fer due à la présence de ce métal dans le minerai.

Alliages chrome-tungstène. — Ces alliages présentent un grand intérêt industriel en raison du rôle qu'ils jouent dans la fabrication des *aciers à coupe rapide* (p. 436), doués, comme on le sait, d'une grande puissance de coupe grâce à leur dureté.

On les obtient de différentes façons, par exemple en partant du siliciure de chrome et de l'oxyde de tungstène qu'on traite au four électrique en présence de la chaux. On a la réaction :

$$3SiCr^2 + 2TuO^3 + 3CaO = 6Cr,2Tu + 3SiO^3Ca.$$

On peut ainsi préparer toute une gamme d'alliages renfermant des proportions variées des deux métaux.

L'affinage du siliciure de tungstène par le tungstate chromique en présence de la chaux permet d'obtenir des alliages à forte teneur en tungstène. On a :

$$2Si^3Tu^2 + (TuO^4)^3Cr^2 + 6CaO = Cr^2Tu^7 + 6SiO^3Ca.$$

L'alliage ainsi préparé renferme de 7 à 8 % de chrome et peut avantageusement être utilisé pour la fabrication des aciers à coupe rapide.

Alliages chrome-molybdène et tungstène-molybdène. — Comme pour l'alliage précédent, il est facile de préparer au four électrique des alliages de chrome et de molybdène en affinant le siliciure de chrome en présence du bioxyde de molybdène et de la chaux; on a une réaction analogue.

Les alliages obtenus contiennent toujours un peu de silicium, mais ce dernier paraît sans inconvénient pour la plupart de leurs applications. Le reproche qu'on peut faire au procédé est de donner une scorie renfermant toujours une certaine quantité de molybdène. Celui-ci pourrait, il est vrai, être ensuite récupéré dans une opération ultérieure. Les réactions précédentes ne s'effectuent du reste jamais d'une façon complète.

La principale qualité des alliages de chrome et de molybdène, dans les aciers chromés auxquels on les mélange, est d'adoucir ceux-ci d'une façon notable et de leur permettre en conséquence d'être travaillés facilement.

Les alliages de tungstène et de molybdène s'obtiennent de la

même façon en réduisant le siliciure de tungstène par le bioxyde de molybdène en présence de la chaux. On obtient des produits durs et résistants, de couleur blanc d'argent et brillant; la densité de l'alliage 3Mo + 2Tu est de 14,8.

Alliages pour filaments de lampes électriques. — L'alliage *titane-tungstène* se signale par son homogénéité et sa cohérence, qualités qui le rendent précieux pour l'obtention de fils de très faible diamètre tels que ceux utilisés dans les ampoules à incandescence.

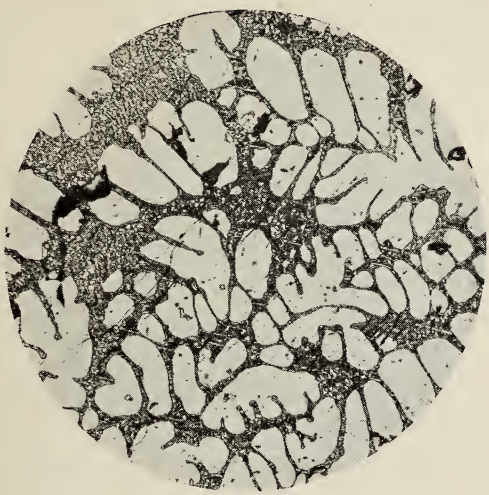
On part pour cela d'un mélange de nitrite de titane finement pulvérisé et de trioxyde de tungstène pur également pulvérisé. On additionne le tout d'un peu de paraffine et l'on comprime la masse ainsi obtenue de manière à former des filaments. Ceux-ci sont chauffés dans un tube de porcelaine à l'aide d'une source de chaleur extérieure ; un courant d'hydrogène passant dans le tube réduit l'oxyde de tungstène qui reste mélangé avec du nitrite de titane. Le filament est alors enfermé dans le tube et monté sur le socle de la lampe. Une fois le vide fait dans l'ampoule, on porte le filament à une température élevée par voie électrothermique à l'aide d'un courant électrique : le nitrite de titane se trouve dissocié, tandis que le métal mis en liberté s'allie au tungstène déjà libéré. Le filament diminue en section et en longueur, et l'on obtient ainsi un alliage très pur de titane et de tungstène.

Dans un autre procédé, on effectue un mélange de bioxyde de titane et de trioxyde de tungstène et, après en avoir formé des filaments comme précédemment, on chauffe ceux-ci, puis on les réduit dans un tube à hydrogène. La réduction du composé de titane s'effectue à l'aide d'un courant électrique. L'alliage obtenu est également très pur.

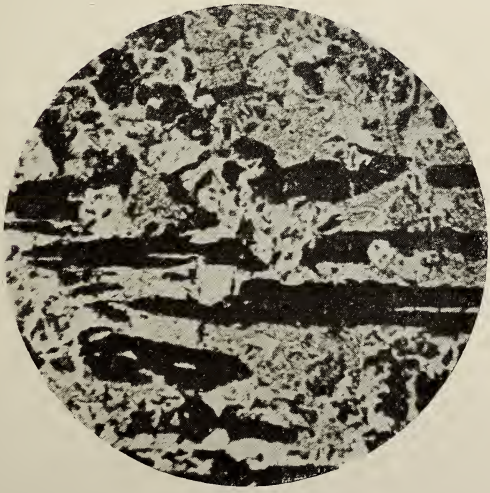
L'alliage *osmium-iridium* est utilisé dans certaines lampes intensives. On part d'un filament de carbone qu'on immerge dans un électrolyte composé d'une solution d'osmiate de potassium et d'une petite quantité de chlorure d'iridium. Les deux extrémités de ce filament sont reliées à l'électrode négative d'une source d'énergie électrique dont l'électrode positive plonge également dans la solution.

SILICIURES MÉTALLIQUES

(D'après L. Baraduc-Muller.)



1. Siliciure de cobalt à 27,88 % Si.
Attaque à l'eau régale diluée dans le perchlorure de fer.



2. Alliage chrome-silicium à 10,81 % Si.
Attaque à l'acide fluorhydrique alcoolique.

Le dépôt d'osmium-iridium s'effectue très régulièrement sur le support de charbon, et lorsqu'on le juge suffisant, on retire le filament du bain et on l'introduit dans son ampoule. Le charbon est brûlé au moyen d'un courant électrique ; le filament résiduel est tenace et très ductile.

Les filaments au *zirconium-tantale* sont obtenus en mélangeant intimement du zirconium et de l'oxyde de tantale et en chauffant l'ensemble, après passage à la filière, dans une atmosphère neutre ou dans le vide, à l'aide d'un courant électrique intense. L'oxyde de tantale réduit abandonne son métal qui s'unit au zirconium pour former un alliage homogène et résistant.

Les alliages *osmium-tungstène*, *osmium-zirconium*, *zirconium-tungstène*, etc., sont obtenus d'une façon analogue. Il ne s'agit pas, dans ces préparations, de l'emploi du four électrique, mais comme on opère par voie électrothermique, il nous a paru utile de ne pas les passer sous silence.

§ V. — SILICIURES MÉTALLIQUES

Le silicium forme avec la plupart des métaux des siliciures dont un certain nombre ont reçu des applications industrielles : tels sont en particulier les siliciures de cuivre ou *cupro-silicium*, les siliciures de fer ou *ferro-silicium*, les siliciures de manganèse ou *mangano-silicium*, les siliciures de calcium, les alliages de silicium et d'aluminium, etc. Suivant leurs propriétés on les emploie, soit directement comme alliages ayant des applications immédiates, soit comme agents d'affinage ou additions fixes en métallurgie, soit enfin pour provoquer des réactions particulières en vue de la préparation d'autres composés chimiques et métallurgiques.

Une application récente de certains siliciures est leur emploi dans la fabrication des filaments de lampes électriques. Dans ce but, un fil de charbon, servant de support, est immergé dans une solution de gomme qui contient en suspension du silicium et le ou les métaux devant former le siliciure. On fait sécher, puis on porte le filament à l'incandescence par voie électrothermique au sein d'un

gaz inerte : le siliciure se forme et prend la place du carbone.

De même que pour les carbures et borures métalliques, nous ne nous occuperons ici que des siliciures ayant une utilisation industrielle ou susceptibles d'emplois.

Silico-calcium. — Ce composé a sa principale application dans la métallurgie qui utilise sa grande puissance réductrice à haute température et sa facilité de former, après oxydation, des scories facilement fusibles. Par le calcium qu'il renferme, il sert à éliminer le soufre et le phosphore des bains d'acier fondu, ce que ne fait pas l'aluminium. Il peut également remplacer ce métal pour empêcher la formation des soufflures dans les lingots; le point de fusion des silicates calciques est en effet très inférieur à celui de l'alumine.

On lui substitue parfois le *ferro-silico-calcium*, préparé également au four électrique.

La préparation industrielle du silico-calcium s'effectue généralement d'une façon analogue à celle du carbure de calcium (p. 370). On réduit par le charbon un mélange de carbonate de chaux et de silice, ou encore la chaux par le silicium en solution dans les ferro-siliciums riches; dans ce dernier cas, on ajoute 15 % de chlorure de calcium pour rendre le bain plus fluide. Mais le procédé qui donne les meilleurs résultats semble être celui basé sur la réduction de la silice par le carbure de calcium. Il est exploité par la Société d'électrochimie de Bozel (Savoie) et repose sur la réaction suivante :

$$C^2Ca + 2SiO^2 + 2C = Si^2Ca + 4CO.$$

Les proportions les plus satisfaisantes sont les suivantes :

Carbure de calcium	64	parties
Silice	120	—
Carbone	24	—

On évite ainsi la réduction des silicates de chaux par le charbon, qui est toujours délicate. La seule difficulté tient à la fusibilité du carbure de calcium, mais elle est beaucoup moins grande que dans le procédé dit au fluorure. Ce dernier substitue au carbure de ca-

cium du fluorure de calcium. M. Frilley recommande, comme donnant de très bons résultats, le mélange suivant :

Silice	600 parties
Charbon	225 —
Fluorure de calcium	300 —

On obtient ainsi un bloc d'aspect métallique, bien cristallisé et ayant la composition suivante :

Silicium	15 %
Calcium	85

Il renferme, comme principale impureté, environ 0,80 % de fer. Le seul inconvénient de cette méthode tient à la grande fusibilité du fluorure de calcium qui coule au fond de l'appareil; même en effectuant la charge par couches alternées de silice et de fluorine, on peut difficilement obtenir un rendement satisfaisant au point de vue industriel.

Le siliciure de calcium industriel a un aspect métallique brillant et une couleur grise. Il dégage souvent une odeur désagréable d'hydrogène phosphoré gazeux. Malgré sa teneur élevée en calcium, il ne s'altère pas à l'air. Il est formé des deux siliciures Si^2Ca et Si^2Ca^3; aussi le considère-t-on comme une solution solide de ces siliciures. Il renferme généralement une petite quantité d'aluminium. On constate que la violence d'attaque avec crépitement, par l'acide chlorhydrique ou l'acide fluorhydrique, est d'autant plus vive que le siliciure renferme plus d'aluminium. On prépare du reste aussi au four électrique des alliages *silicium-calcium-aluminium*, à teneur variée en aluminium, et des alliages encore plus complexes ou *silico-aluminures* (p. 358). On emploie aussi l'alliage *silicium-calcium-magnésium* pour la réduction des oxydes de chrome et de tungstène en vue de l'isolement de ces métaux par la méthode silicothermique; cet alliage permet d'obtenir une scorie plus fusible que l'alumine (méthode aluminothermique) et, par suite, un meilleur rassemblement des gouttes métalliques isolées.

Silico-aluminium. — Le silicium ne forme pas de siliciure avec l'aluminium; il y a simplement mélange plus ou moins intime des

deux éléments et, en général, l'étude micrographique des alliages silicium-aluminium montre des cristaux de silicium englobés par l'aluminium.

La plupart des silico-aluminiums renferment, comme impureté principale, du fer qui doit sans doute y exister à l'état de siliciure, Si^2Fe. Entre 0 et 10 % de silicium, ils possèdent une couleur un peu plus grise que celle de l'aluminium, sont plus résistants et se travaillent bien. Entre 10 et 20 %, l'alliage est brillant, cristallisé, plus fusible que l'aluminium pur; il peut se forger à chaud jusqu'à 15 %; au-delà, l'opération présente beaucoup de difficultés, le palier de travail étant extrêmement étroit. Entre 20 et 38 %, l'alliage présente de grandes facettes cristallines; il s'écrase facilement; sa couleur est bleutée, un peu terne. A 38 % apparaissent les cristaux de silicium; l'alliage s'écrase difficilement. Entre 40 et 55 % il est composé d'un magma de cristaux enchevêtrés. A partir de 55 % jusqu'à l'extrême limite de pureté, il a l'aspect bleuté du silicium fondu.

La densité, peu variable avec le pourcentage en silicium, est indiquée par les chiffres ci-dessous :

SILICIUM %	DENSITÉ	SILICIUM %	DENSITÉ
10	2,52	57	2,42
20	2,50	64	2,40
30	2,45	71	2,37
38	2,44	85,2	2,35
47,5	2,44	96,5	2,37

Comme on le voit, elle reste voisine de celle de l'aluminium.

Les alliages aluminium-silicium n'ont encore que des emplois assez limités par suite du peu de connaissances qu'on possède sur leurs propriétés mécaniques et métallurgiques. Ils paraissent cependant aptes à modifier d'une façon heureuse, et par simple incorporation, les qualités de certains aciers, bronzes et laitons. Pour la sidérurgie en particulier, ils constituent des désoxydants remarquables. Dans la métallurgie, ils sont surtout concurrencés par les *silico-calcium-aluminium*, les *ferro-silico-aluminium*, les

les *ferro-silico-manganèse* dont la préparation est beaucoup plus facile et moins coûteuse [1].

On les a proposés en outre pour la fabrication d'alliages légers et pour l'obtention rapide et facile du silicium riche à 99 %. Il suffit en effet de traiter l'alliage à 96 % par l'acide chlorhydrique bouillant et par l'acide fluorhydrique pour enlever l'excès d'aluminium et la silice entraînés; on a ainsi des quantités considérables et à bon compte de silicium beaucoup plus facilement que par les anciennes méthodes.

La réduction de la silice par l'aluminium au four électrique permet au contraire d'obtenir rapidement de grandes quantités d'alliage riche en silicium. C'est en somme de l'aluminothermie au four électrique, l'arc servant de cartouche d'allumage pour le mélange; mais, tandis que la réduction par voie aluminothermique directe est assez difficile et exige des matières en poudre fine, parfaitement sèches et intimement mélangées, la préparation au four électrique est des plus simples; elle permet d'employer du sable pur quelconque et des copeaux d'aluminium. Le seul inconvénient est l'introduction d'un peu de fer dans l'alliage.

Frilley est arrivé par ce procédé à obtenir des alliages contenant de 30 à 96 % de silicium. Pour les teneurs inférieures, le mieux est d'effectuer des fusions, au creuset, d'un mélange d'aluminium pur et d'alliage à 30 %. Au-delà de 30 % de silicium, teneur pour laquelle l'alliage fond à 900° environ, la fusion au creuset est difficile. Il en est de même de la fusion au four électrique à arc d'un mélange d'aluminium et d'un alliage silicié d'aluminium; elle est très difficile même sous une couche de cryolithe fondue; la réaction est extrêmement violente, presque explosive et ne peut jamais s'effectuer sans une grosse perte de matières.

Pour l'obtention d'alliages ne renfermant pas plus de 5 % de silicium, on peut se contenter d'introduire de la silice dans un four à aluminium ordinaire (procédé Héroult, p. 259). La silice est réduite en même temps que l'alumine et les deux éléments mis en liberté forment l'alliage désiré. Si l'on augmentait outre mesure la quantité de silice ajoutée dans le four, le bain s'épaissirait, la

[1] V. J. Escard, *L'électrométallurgie du fer et de ses alliages*. — Un vol. in-8°. Dunod et Pinat, éditeurs, Paris, 1919.

température s'élèverait et l'appareil fonctionnerait dans de très mauvaises conditions.

L'union directe de l'aluminium et du silicium fournit également des alliages bien fondus. Si l'on projette du silicium sur de l'aluminium fondu en ayant soin de fortement agiter pour renouveler les contacts et de donner un bon coup de feu, on obtient après refroidissement un alliage homogène. Le silicium se dissout très bien dans l'aluminium malgré la petite pellicule de silice qui se forme à la surface des grains lorsqu'ils tombent sur le métal en fusion; l'aluminium réduit en effet la silice et met à nu le silicium, de sorte que le mélange des deux éléments s'effectue dans de bonnes conditions.

A l'aide d'un courant de 350 ampères sous 50 volts environ, la fusion s'opère rapidement. Des courants trop intenses volatilisent en partie l'aluminium et occasionnent ainsi des pertes.

En projetant sur un bain d'aluminium fondu un mélange de silice et de poudre d'aluminium, on arrive à d'assez bons résultats, mais il est difficile de dépasser ainsi des teneurs en silicium supérieures à 3 %.

La réduction des silicates, opérée dans de bonnes conditions, permet également d'obtenir des alliages de silicium et d'aluminium.

Plusieurs usines électrométallurgiques fabriquent spécialement du silico-aluminium en réduisant par le charbon la bauxite blanche siliceuse, additionnée ou non de quartzite.

La conduite de la fabrication est analogue à celle des ferro-siliciums à haute teneur. L'allure du four est extrêmement chaude : l'alliage est produit et accumulé sur la sole à une température bien supérieure à la limite de stabilité du carbure d'aluminium, de sorte que le composé formé résiste sans se déliter à l'action de l'air.

Silico-aluminures. — Le silicium et l'aluminium, incapables de se combiner à l'état de siliciure d'aluminium, peuvent, à la faveur d'impuretés (oxydes généralement) ou par la présence de certains éléments, former des siliciures complexes renfermant à la fois l'aluminium et le ou les éléments isolés au cours de la réaction en présence du silicium et de l'aluminium. On obtient ainsi des alliages (ternaires généralement) désignés sous le nom générique de *silico-aluminures* qui indique leur origine. On désigne du reste

sous cette dénomination aussi bien les alliages dans lesquels il existe effectivement des siliciures doubles ou triples des différents constituants que ceux dans lesquels le silicium existe en tout ou en partie à l'état d'élément non combiné.

Ces alliages peuvent être obtenus principalement par les trois méthodes suivantes :

a) En fondant ensemble les divers éléments lorsque cela est possible, de façon à obtenir un lingot homogène ;

b) En réduisant des silicates ou des mélanges de silice et d'oxydes par voie aluminothermique, de manière que le culot fondu renferme toujours un excès d'aluminium ;

c) En faisant réagir l'aluminium sur le fluorure double de silicium et de potassium additionné des métaux ou des oxydes, sulfures, etc., des métaux à introduire dans l'alliage à côté de l'aluminium et du silicium.

La plupart des alliages ainsi obtenus ont des propriétés générales qui permettent de les classer à côté des siliciures; ils présentent comme eux l'éclat métallique, sont plus ou moins denses et, à l'état cristallisé, sont durs, cassants et à formes très nettes.

Parmi ces composés, nous citerons principalement les alliages *silicium-aluminium-magnésium*, le *silico-calcium-aluminium* le *silico-mangano-aluminium*, etc.

Il existe également des *carbo-siliciures* et des *carbo-azotures d'aluminium* plus ou moins complexes et plus ou moins définis ; ils forment la liaison entre les carbures, les siliciures et les azotures d'aluminium simples.

Siliciures de fer. — V. Ferro-silicium, p. 404.

Siliciure de nickel. — V. Nickelo-silicium, p. 342.

Siliciure de cobalt. — Nous donnons ci-dessous la composition d'un siliciure de cobalt préparé par L. Baraduc-Muller :

Silicium	27,88 %
Cobalt	70,60
Fer	0,30
Carbone	0,23

La micrographie de ce siliciure (pl. XIX, 1) montre des cristaux blancs du constituant SiCo entourés d'un eutectique SiCo, $SiCb^2$ donnant naissance après refroidissement à des cristaux très brillants répondant à la formule Si^2Co^3.

Silico-chrome. — Les alliages de chrome et de silicium sont formés de siliciures définis de chrome dont les quatre types connus sont $SiCr^3$, $SiCr^2$, Si^2Cr^3 et Si^2Cr. On les prépare au four électrique par la réduction, à l'aide du charbon, d'un mélange d'oxyde de chrome et de silice. Cette préparation ne présente pas de difficultés, tous les siliciures de chrome étant plus fusibles que le silicium et le chrome purs : ils peuvent, pour la plupart, être facilement coulés.

La figure 2 de la pl. XIX représente un alliage silicium-chrome ayant la composition suivante :

Silicium	10,81 %
Chrome	81,60
Fer	0,30
Carbone	6,65

On y voit des cristaux blancs de carbure de chrome C^2Cr^3 de formation primaire ; les parties noires représentent l'emplacement des cristaux du siliciure $SiCr^2$ corrodés profondément par l'attaque ; le tout est cimenté par un eutectique carbure-siliciure de chrome.

Ces alliages renferment toujours de 0,3 à 1,2 % de fer provenant des matières premières et aussi une proportion de carbone d'autant plus élevée que leur teneur en silicium est faible. Dès qu'on atteint 15 à 18 % de silicium, l'alliage ne contient plus que 0,3 à 0,5 % de carbone ; l'alliage à 10 % Si en renferme 1,4 % après affinage. Cet affinage peut être réalisé à l'aide d'un four à deux électrodes verticales sur sole et dolomie en présence d'un grand excès de silice, puis l'alliage est refondu une seconde fois en présence d'un excès de chrome.

Les siliciures de chrome sont assez durs et peuvent à ce titre être employés comme abrasifs. C'est ainsi que le composé $SiCr^2$ raye le corindon ; le siliciure Si^2Cr^3 raye seulement le verre et a par con-

ALLIAGES SILICIUM-MANGANÈSE

1. Alliage silicium-manganèse à 26,22 % Si : plages blanches de $SiMn^2$ sur fond de SiMn avec plans de clivage.

2. Même alliage que ci-dessus : aiguilles blanches de $SiMn^2$ sur fond gris de SiMn.

ALLIAGES SILICIUM-MANGANÈSE

1. Alliage silicium-manganèse à 25,38 % Si. Cristaux de $SiMn^2$ entourés d'eutectique $SiMn^2$ + SiMn.

2. Alliage silicium-manganèse à 24,16 % Si. Cristaux blancs de $SiMn^2$ entourés de solution solide. (D'après L. Baraduc-Muller).

séquent à peu près la dureté du quartz. La *silichromite* (p. 572) possède également une grande dureté.

En métallurgie, on a proposé et utilisé les siliciures de chrome pour l'obtention du chrome métallique par le chauffage, au four électrique, de ces composés en présence du sesquioxyde de chrome ou du chromate de calcium (p. 167).

Jusqu'à 10 % environ de silicium, les silico-chromes ont une teinte blanc mat, sont durs et très compacts; on y trouve des géodes tapissées de longues aiguilles cristallines. De 10 à 25 % Si, ils sont gris terne, se désagrègent et n'ont pas de cristallisation marquée. De 25 à 70 % Si, ils sont bien cristallisés avec ou sans aiguilles, parfois avec des prismes très nets d'apparence orthorhombique. Au-delà de 50 %, on n'a que des aiguilles donnant à toute la masse un aspect soyeux caractéristique. Au-delà de 70 % Si, l'alliage a l'aspect du silicium fondu mais sans cristaux apparents de ce dernier, comme cela arrive souvent chez les ferro-siliciums à haute teneur. La densité de ces alliages varie de 2,40 (silicium pur) à 6,60 (chrome pur). Pour les alliages intermédiaires, on a les chiffres suivants :

Silicium %	Densité	Silicium %	Densité
70,10 %	3,10	23,21 %	5,62
52,40	4,70	17,04	6,30
35,00	5,38	10.24	6,50

L'examen de la courbe des densités montre trois points d'inflexion qui correspondent aux trois siliciures $SiCr^2$ (21 % Si), SiCr (35 % Si) et Si^2Cr (52 % Si); le composé SiCr n'a cependant pas encore été indiqué.

Nous rappellerons qu'il existe aussi du *silico-carbure de chrome*, correspondant à la formule $SiCr^2$, C^2Cr^2 et du *ferro-silico-chrome*; ils sont employés en métallurgie.

Silico-manganèse. — Le silico-manganèse ou *mangano-silicium* est surtout utilisé en métallurgie concurremment au *silico-spiegel* (alliage silicium-fer-manganèse), sur lequel il a l'avantage de ne pas renfermer de fer ou seulement des traces de ce métal.

L'action du silicium et du manganèse sur la transformation du carbone en graphite dans les fontes présente en effet des carac-

tères particuliers : le manganèse ne réagit sur le carbone que par l'intermédiaire du silicium qu'il protège de l'oxydation, sans doute parce qu'il se combine avec lui à l'état de siliciure de manganèse, plus difficilement oxydable que le silicium et le manganèse séparément ; il en résulte qu'une fonte riche en siliciure de manganèse peut être refondue plusieurs fois sans risquer de devenir blanche [1], comme le devient une autre fonte qui possède la même teneur en silicium, mais plus pauvre en manganèse. C'est la raison pour laquelle des fontes pauvres en siliciure de manganèse sont inutilisables par le recuit ; ce recuit les adoucit, mais ne leur donne pas une ténacité suffisante.

Le silico-manganèse est employé en aciérie pour la fabrication des *aciers spéciaux au silicium et au manganèse*, utilisés pour les engrenages et les ressorts.

Nous donnons ci-dessous la composition de plusieurs silico-manganèses industriels préparés au four électrique et ne renfermant pas de fer :

	N° 1	N° 2	N° 3
Silicium	25 %	24,25 %	24,70 %
Manganèse	75	73,50	74,20
Carbone	0,4	0,65	0,30

L'alliage N° 1 est fabriqué par la « Néo-Métallurgie », de Rochefort-sur-Mayenne (Mayenne) ; les alliages N° 2 et N° 3 proviennent des usines électrométallurgiques « Blackwell and Son » de Liverpool (Angleterre).

On connaît cinq principaux siliciures de manganèse : $SiMn^2$, Si^2Mn^3, SiMn, Si^2Mn et $SiMn^5$; ce dernier n'a jamais été indiqué d'un façon très précise, mais il présente une concordance remarquable avec les travaux de Dœrinckel et Baraduc-Muller.

La figure 187 représente, d'après ce dernier, un alliage silicium-manganèse à 10 % Si cependant à la composition suivante :

Silicium	9,94 %
Manganèse	84,30
Fer	1,60
Carbone	3,06

(1) L. Baraduc-Muller, *Siliciures métalliques* (Thèse, Paris, 1910) et Wagner, Fisher et Gautier, *Traité de chimie industrielle*, t. I, p. 258, 1901.

La planche XX montre nettement, d'après le même auteur, les constituants SiMn et $SiMn^2$. L'alliage représenté répond à la composition suivante :

Silicium	26,22 %
Manganèse	72,80
Fer	0,20
Carbone	0,63

L'attaque a été faite à l'eau régale avec perchlorure de fer et lavage au fluorure d'ammonium chaud.

L'alliage 1 de la pl. XXI répond à la composition suivante :

Silicium	25,38 %
Manganèse	72,20
Fer	1,50
Carbone	0,26

On y voit de très beaux cristaux polygonaux de $SiMn^2$ entourés de l'eutectique $SiMn^2 + SiMn$.

La micrographie 2 de la pl. XXI correspond à l'alliage ci-après :

Silicium	24,66 %
Manganèse	74,40
Fer	0,20
Carbone	0,62

Les plages blanches sont formées de cristaux $SiMn^2$ entourés d'une solution solide à composition voisine de $SiMn^2$ avec excès de silicium dû à une partie du silicium SiMn en solution solide.

Dans ces deux dernières micrographies, l'attaque a été conduite comme précédemment.

La fabrication industrielle du silico-manganèse peut s'effectuer au four électrique par des méthodes différentes :

1° Par la réduction du silicate de manganèse naturel ou rhodonite;

2° Par la réduction des minerais oxydés de manganèse additionnés de silice ;

3° Par la réduction simultanée de minerais silicatés et de minerais oxydés.

La production d'une tonne de silico-manganèse à l'aide de la rhodonite au four électrique exige pratiquement les quantités suivantes de matières premières :

Rhodonite à 38 % de manganèse.	2.900	kilogrammes
Coke de réduction.....	420	—
Electrodes.....	60	—

La dépense d'énergie électrique est de 7.100 kilowatts-heure environ. La scorie peut être utilisée pour la fabrication du *ferro-silicium*.

Fig. 187. — Alliage silicium-manganèse : plages limpides, blanches, de siliciure $SiMn^5$ (?) entourées d'un eutectique grisâtre de silicium et carbure de manganèse. (Attaque à l'eau régale avec perchlorure de fer et lavage au fluorure d'ammonium chaud.)

Ce procédé ne permet pas la préparation d'alliages exempts de fer, et le composé obtenu dans ces conditions, formé en grande partie du constituant $0,1\,SiFe^2 + 2,7\,SiMn^2$, se rapproche plus du *silico-spiegel* que du silico-manganèse pur. Par contre, la réduction électrothermique de l'oxyde de manganèse donne des alliages faciles à obtenir purs. Si le minerai est siliceux, on peut se dispenser d'addition de silice et le réduire directement par le charbon ; mais, en général, on opère sur un mélange de bioxyde, de silice et de charbon. Dans les deux cas on a la réaction suivante :

$$2MnO^2 + SiO^2 + 6C = SiMn^2 + 6CO^2.$$

Lorsqu'on n'envisage pas une marche continue du four, on peut opérer comme suit :

Le mélange d'oxyde de manganèse et de charbon est d'abord introduit dans le four, puis aussitôt celui-ci amorcé, on recouvre complètement l'oxyde du mélange de silice et de charbon. En opérant ainsi, les pertes en manganèse sont très minimes, et la marche de l'appareil, avec un voltage de 35 volts environ, est régulière et facile. On peut préparer ainsi des silico-manganèses à teneurs variées en silicium, notamment à 12, 33, 45 et 80 % de silicium, qu'il est ensuite facile de refondre au four électrique, soit entre eux, soit en présence de manganèse pur.

L'emploi d'un mélange de bioxyde et de silicate de manganèse (pyrolusite, MnO^2 et rhodonite, SiO^3Mn) présente l'avantage de mieux uniformiser la composition du lit de fusion par rapport à la dose de silice. Les bioxydes contiennent en effet généralement peu de silice, tandis qu'au contraire le pourcentage de cette dernière dans la rhodonite est trop fort pour la fabrication du silico-manganèse à 20 % de silicium, qui est l'un des plus employés industriellement. On a la réaction :

$$SiO^3Mn + MnO^2 + 5C = SiMn^2 + 5CO.$$

La production d'une tonne de silico-manganèse d'après cette méthode nécessite :

Minerai bioxydé (pyrolusite) à 50 % Mn.	1.000	kilogrammes.
Silicate (rhodonite) à 38 % Mn.....	1.000	—
Coke de réduction.....	625	—
Electrodes.....	65	—
Énergie électrique.....	6.700	kw.-h.

L'alliage obtenu dans ces conditions renferme environ 75 % de manganèse et 25 % de silicium, plus un peu de carbone et de fer.

Nous ajouterons que par le procédé de Baraduc-Muller on peut, au besoin, se dispenser de l'emploi du four électrique, en faisant agir du carborundum sur la pyrolusite d'après la réaction :

$$MnO^2 + 2SiC = Si^2Mn + 2CO.$$

Cette réaction se produit à la température de 1.350° environ.

Les alliages renfermant de 2 à 10 % de silicium sont gris, assez

brillants ; à 8 % Si on voit apparaître dans la masse des cristaux prismatiques gris d'acier. Entre 10 et 30 % de silicium, l'alliage est blanc, brillant et renferme de longs enchevêtrements de cristaux. Entre 30 et 45 % de silicium, on a des alliages gris terne et se réduisant aisément en poudre. Entre 45 et 50 % de silicium, l'alliage est assez brillant et présente à peu près l'aspect du ferro-silicium à 50 %. Enfin, à partir de 50 % de silicium, on voit apparaître des cristaux de silicium qui augmentent progressivement jusqu'aux teneurs les plus élevées qui ont l'aspect du silicium fondu.

Tous ces alliages se cassent et se brisent facilement. On observe les densités suivantes, d'après Frilley :

Si %	Densité	Si %	Densité
8,88	6,17	45,28	4,65
13,60	5,90	59,68	3,62
23,18	5,75	82,70	2,74

Les densités du manganèse et du silicium purs sont respectivement de 7,4 et de 2,4.

Silico-mangano-aluminium. — Cet alliage est très couramment employé aujourd'hui dans les grandes usines métallurgiques pour la fabrication de certains aciers durs et résistants tels que le métal à canons, pour les blindages et les projectiles. Ajouté à l'acier, il le désoxyde complètement : il se forme un polysilicate de fer, manganèse, aluminium et silicium très fusible. Comme ce silicate prend naissance dans le métal lui-même, au fur et à mesure de la réaction, il entraîne avec lui les oxydes de fer, de chaux et la silice retenue dans le métal. La scorie formée, très fluide et très légère, monte rapidement à la surface du bain.

Cet alliage est utilisé aussi dans la fabrication de l'acier moulé, c'est-à-dire de l'acier coulé directement dans des formes de sable et qui doit être très dense pour que les pièces offrent de la sécurité au point de vue de leur résistance.

Un alliage de ce genre, préparé aux usines électrométallurgiques de Rochefort-sur-Mayenne et destiné à la fabrication des aciers extra-doux, a donné à l'analyse la composition suivante :

Silicium	35 %
Aluminium	20
Manganèse	45
Carbone	0,2

Il peut être préparé de différentes façons, notamment en coulant ensemble le ferro-silicium et le ferro-manganèse préparés séparément et en les additionnant d'aluminium fondu (procédé indirect). On peut aussi opérer par réduction des oxydes en présence de l'aluminium (procédé direct). Une méthode originale est celle qui dispense de l'emploi du four électrique et utilise l'action du carborundum (siliciure de carbone) sur un mélange de bioxyde de manganèse et d'alumine (v. p. 475). Certains de ces alliages renferment une proportion plus ou moins grande de fer ou autres éléments (calcium, chrome, tungstène, etc.).

Siliciure de cuivre. — V. Cupro-silicium, Bronzes siliceux, p. 277.

Siliciure de titane. — A la température du four électrique, le silicium s'unit au titane pour former un siliciure bien cristallisé. On l'obtient également en faisant agir le silicium chauffé à 1.400° sur du tétrachlorure de titane. Les scories de fabrication du ferro-titane (p. 432), qui contiennent jusqu'à 30 % d'acide titanique, sont employées pour la fabrication du *silico-titanure de fer* dont les applications sont d'ailleurs peu nombreuses.

Les siliciures de titane définis sont $SiTi^2$ et Si^2Ti. D'après Moissan (1), leur dureté serait aussi grande que celle du diamant; aussi sont-ils utilisés pour la taille et le polissage des pierres précieuses (2).

Siliciure de tungstène. — La fabrication au four électrique des alliages siliciés de tungstène exempts de fer est très difficile. Frilley la considère même comme pratiquement impossible. Il est facile par contre de préparer du *ferro-silico-tungstène*.

(1) Moissan, *Traité de chimie minérale*, t. II. p. 529, Paris, Masson, édit., 1904.
(2) G. Gin, *Comptes rendus du Congrès international d'électricité de Marseille*, VIe section, p. 189. — Paris, Gauthier-Villars, 1909.

Trois siliciures définis de tungstène ont été signalés : Si^3Tu^2 (Moissan et Vigouroux), Si^2Tu (Defacqz) et Si^3Tu (Frilley). On obtient du silico-tungstène industriel par différents procédés. Un des plus employés consiste dans la réduction de l'acide tungstique par le charbon en présence de la silice. On a l'équation suivante :

$$2TuO^3 + 3SiO^2 + 12C = Si^3Tu^2 + 12CO.$$

La réduction de l'acide tungstique au four électrique par du *silico-aluminium* (v. p. 354) à 94 % de silicium donne un alliage ne contenant que peu de fer et répondant à la composition suivante :

Silicium	11,18 %
Tungstène	68,20
Aluminium	18,25
Fer	1,15

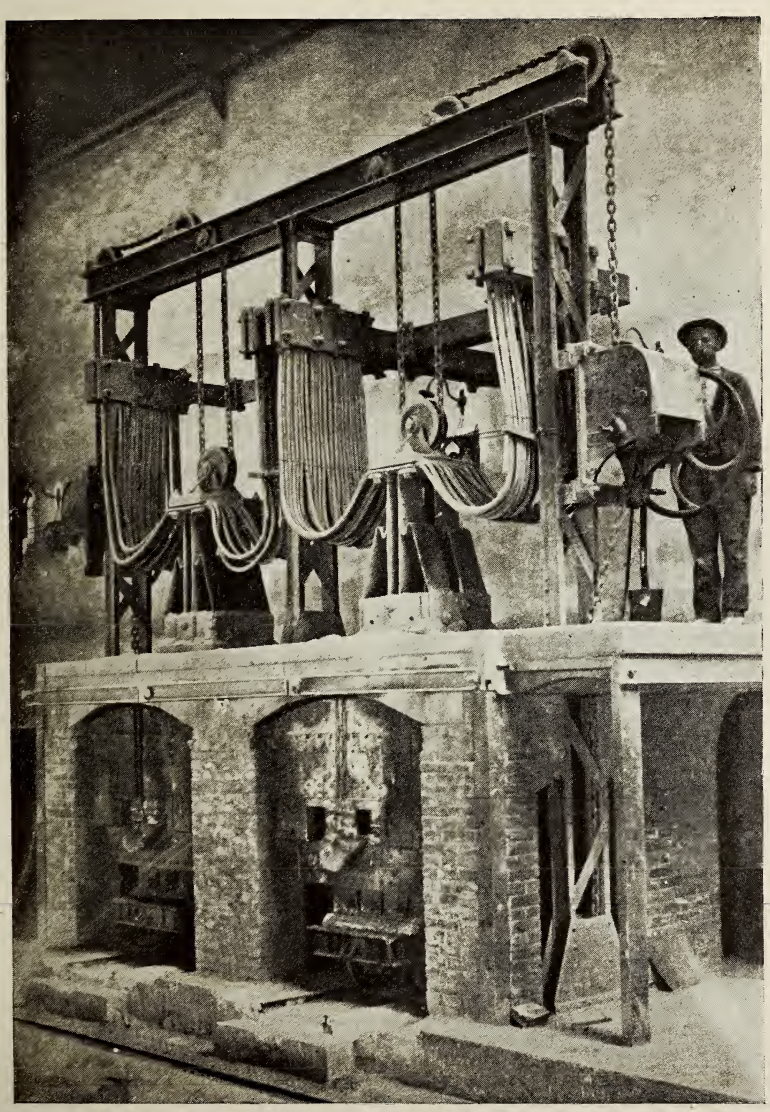
Son pourcentage élevé d'aluminium le fait considérer plus comme un *silico-aluminure de tungstène* que comme un alliage binaire de silicium et de tungstène. L'inconvénient de ce procédé est d'entraîner des pertes assez importantes de tungstène.

En métallurgie, on utilise le siliciure de tungstène pour la préparation électrothermique du tungstène à l'aide du tungstate de chaux en présence de la chaux, d'après la réaction suivante :

$$Si^3Tu^2 + 2TuO^4Ca + CaO = 4Tu + 3SiO^3Ca.$$

Siliciures doubles. — On connaît des siliciures doubles utilisés dans l'industrie et doués de propriétés intéressantes. Nous signalerons le *siliciure double de fer et de chrome* qu'on emploie parfois pour la préparation du ferro-chrome : le procédé consiste à affiner ce siliciure double par la *chromite* ou le chromate de calcium. Le *siliciure double de fer et de vanadium* a également été utilisé pour la préparation du ferro-vanadium en faisant agir le tétrafluorure de vanadium sur ce siliciure double ; la présence d'un peu de fer dans le mélange initial abaisse le point de fusion de l'alliage obtenu.

Ces deux procédés donnent des ferros assez purs, mais ils présentent certaines difficultés pratiques et sont, en outre, assez coûteux. Aussi ne sont-ils pas utilisés d'une façon courante.



Batterie de fours électriques à cuve-chariot mobile installés en 1898 par Ch. Keller aux usines de Saint-Félix (Savoie).

Le *siliciure de manganèse et d'aluminium*, certains *silico-aluminures*, le *siliciure de fer et de manganèse* ou *silico-spiegel*, sont également des siliciures doubles.

§ VI. — CARBURES MÉTALLIQUES, CARBURE DE CALCIUM

Il existe un grand nombre de carbures métalliques, faciles, pour la plupart, à obtenir au four électrique. Un certain nombre de métaux cependant ne se combinent pas directement au carbone, tels sont le cuivre [1], le zinc, le mercure, etc. Les carbures des autres métaux ont été classés de différentes façons, mais on s'accorde généralement à les diviser en deux grandes catégories :

a) Les carbures *non décomposables par l'eau* : carbures de fer, de chrome, de molybdène, de tungstène, de vanadium, de zirconium, de titane, etc. ;

b) Les carbures *décomposables par l'eau froide :* carbures de calcium, d'aluminium, de manganèse, de strontium, de baryum, de lithium, de thorium, d'uranium, etc.

Il existe aussi des carbures doubles, tels que ceux de tungstène et de chrome, de fer et de manganèse, de fer et de tungstène, des carbures complexes tels que les carbo-siliciures, les carbo-azotures, etc.

Parmi tous ces composés, nous ne décrirons que ceux ayant un intérêt industriel. A ce titre, le *carbure de calcium* vient en tête par sa propriété de donner de l'acétylène au contact de l'eau et par les composés qu'il forme en présence de l'azote (cyanamide, etc.). D'autres carbures, le *carbure de silicium* (p. 392) et le *carbure de bore* (p. 392), par exemple, constituent, par leur dureté, des abrasifs pouvant, dans certaines conditions, rendre de grands services à l'industrie. D'autres enfin, très réfractaires, peuvent, à l'état compact, servir pour la construction des fours de fusion à haute température.

[1] Les recherches toutes récentes de Briner et Senglet (V. *Revue de Métallurgie*, juillet-août 1916, p. 155) semblent cependant démontrer qu'aux températures élevées il y aurait formation d'un carbure endothermique de cuivre (union des deux éléments par chauffe à très haute température du cuivre et du carbone). Le carbure ainsi obtenu se décomposerait rapidement à 1.600°, mais d'autant moins vite que la température est plus basse.

Fabrication du carbure de calcium. — Matières premières. — Le carbure de calcium est un des plus connus et des plus anciens produits du four électrique. Sa fabrication industrielle date, en effet, de 1894; elle repose sur la réduction de la chaux par le carbone à haute température ; le calcium et le carbone s'unissent pour former du carbure de calcium. Cette réaction, très simple, a lieu suivant l'équation suivante :

$$CaO + 3C = C^2Ca + CO.$$

Elle est fortement endothermique et nécessite l'emploi d'une source calorifique intense, d'où l'intervention du four électrique pour la réaliser.

On peut substituer à la chaux du carbonate de calcium ou calcaire, mais ce procédé est moins avantageux à cause du poids supérieur de matière qu'il nécessite; en outre on dépense une plus grande quantité d'énergie électrique, l'excès correspondant à la décomposition du calcaire en chaux et acide carbonique. Industriellement on emploie la *chaux*. Cette matière est généralement fabriquée dans les usines à carbure elles-mêmes à l'aide des calcaires exploités aux environs; ces derniers sont naturellement choisis parmi les plus purs en évitant notamment ceux qui renferment des phosphates, des sulfates ou des sels de magnésie. Le meilleur calcaire pour cette application doit contenir au moins 98 $^0/_0$ de carbonate de calcium pur; la chaux qu'on en retire doit titrer 99 $^0/_0$ d'oxyde de calcium CaO. Les impuretés du calcaire passent, en effet, en grande partie dans le carbure et ont des inconvénients pour ses emplois (acétylène, cyanamide, etc.). La chaux vive s'emploie de préférence à la chaux éteinte, bien que celle-ci soit cependant utilisée dans plusieurs usines parce qu'elle évite le broyage, étant déjà en poudre.

On facilite beaucoup la conduite des fours, surtout ceux de grande puissance (20.000 ampères par exemple) en n'y introduisant que de la chaux parfaitement calcinée et, si possible, sortant depuis très peu de temps du four à chaux. La qualité du carbure est beaucoup améliorée et sa densité augmente, car il ne contient plus de vacuoles. C'est une erreur de supposer que l'énorme chaleur produite au point de combinaison du carbone et du calcium se trans-

met assez facilement à la charge pour chasser toute humidité et achever la décomposition du calcaire insuffisamment calciné. L'hydrogène et l'acide carbonique mis en liberté au moment où la charge arrive en ce point ne sont pas totalement évacués et les réactions se poursuivent encore pendant et après la coulée du carbure. L'hydrogène et l'oxyde de carbone qui se dégagent alors le rendent spongieux et une partie du calcaire subsiste, abaissant ainsi la qualité du carbure dont il diminue le rendement.

Le *charbon* doit aussi être très pur. On emploie, soit de l'anthracite anglais à moins de 6 % de cendres, soit du coke lavé à 5 % de cendres environ. Des analyses rigoureuses faites régulièrement dans les laboratoires des usines permettent de contrôler à chaque instant, et surtout au moment de la réception, la valeur du combustible : les charbons trop riches en soufre sont refusés. Le coke est actuellement le charbon le plus employé, car c'est lui qui donne les meilleurs résultats au point de vue du rendement. Dans quelques usines, on l'emploie mélangé d'anthracite ; mais comme l'anthracite de premier choix coûte aussi cher que le coke et que, d'autre part, l'anthracite ordinaire contient des impuretés, on n'a guère intérêt dans la majorité des cas à faire ce mélange ; en outre, le coke, même avec un pourcentage de cendres élevé, a une conductivité électrique bien supérieure à celle de l'anthracite et, en pratique, on constate en effet que le mélange de chaux et coke est beaucoup plus conducteur que celui de chaux et anthracite, d'où le meilleur rendement du premier mélange.

Cependant l'anthracite ordinaire n'a pas un pourcentage de cendres supérieur à celui du coke, mais il contient du soufre et des carbures volatils. Il est donc facile, par une calcination à température moyenne, de le désulfurer et de le dégazéifier, comme cela se pratique dans les fabriques d'électrodes (p. 65). Cette opération est facilement et économiquement réalisable dans les usines à carbure où, à certaines périodes de l'année, on dispose d'un excès d'énergie électrique. On obtient ainsi un charbon à la fois conducteur et épuré de soufre.

Il existe un moyen très simple, et suffisant en pratique, de contrôler approximativement la conductibilité électrique des charbons destinés à la fabrication du carbure de calcium :

Les différents charbons à essayer sont d'abord réduits en petits grains presque tous de même grandeur par tamisages successifs. On les introduit ensuite dans une petite caisse très longue et à faible section ; cette caisse est en matériel non conducteur ; ses deux faces d'extrémités sont seules en fer et communiquent avec les deux pôles d'un courant continu à voltage fixe. Le circuit électrique comprend un ampèremètre. Il est évident que les indications de cet appareil sont proportionnelles aux conductibilités électriques des charbons en petits grains.

Par cette méthode, qui n'est pas rigoureuse mais pratique, il est facile de déterminer les rapports de conductibilité électrique de l'anthracite et du coke. Un essai de ce genre a donné les résultats suivants :

Anthracite naturel (l'ampèremètre ne donne aucune indication)	0
Anthracite calciné au four électrique	5
Coke métallurgique	2,5
Coke de pétrole calciné au gaz	9
Coke de pétrole calciné au four électrique	17
Anthracite calciné au four électrique jusqu'au blanc	10
Anthracite graphité	35

Les chiffres indiqués donnent par comparaison la valeur de la conductibilité des différents charbons essayés. Ils montrent qu'avec une simple calcination, on peut donner à l'anthracite une conductibilité double de celle du coke métallurgique.

Les variétés d'anthracite impures peuvent donc être préparées très économiquement au four électrique afin d'être employées au lieu du coke dans les mélanges pour la fabrication du carbure.

Il existe plusieurs modèles d'appareils permettant de doser rapidement la chaux dans le mélange des matières premières. L'un des plus simples comprend deux burettes graduées contenant des liqueurs titrées d'acide chlorhydrique et de soude. On place dans un verre à pied un poids connu du mélange chaux et charbon, qu'on additionne ensuite d'eau et de quelques gouttes de phtaléine de phénol comme indicateur. On verse une certaine quantité de l'acide renfermé dans la première beurette, puis on ajoute de la

soude jusqu'à ce qu'il se produise la coloration rouge caractéristique. En lisant sur la burette à soude le volume versé, il est facile d'en déduire le poids de chaux essayé, c'est-à-dire renfermé dans le mélangé soumis à l'analyse. C'est la méthode classique de dosage des liqueurs acides et des alcalis.

Fours à carbure. — Au point de vue de la façon d'obtenir le carbure, on peut distinguer deux sortes de fours : ceux dits *à écoulement*, dans lesquels le produit final est retiré de l'appareil à l'état liquide par un trou de coulée, et ceux *à pains* dans lesquels le carbure est retiré à l'état solide après refroidissement du four. Les premiers peuvent fonctionner d'une manière continue, les charges se succèdant au fur et à mesure de l'écoulement du carbure fabriqué ; les seconds nécessitent un certain temps entre deux opérations successives, le carbure devant être d'abord refroidi, puis brisé en morceaux avant d'être extrait de l'appareil.

Bien entendu, c'est toujours de courant alternatif qu'on se sert, pour éviter les phénomènes d'électrolyse ; mais, suivant les installations, on utilise, soit du monophasé, soit du triphasé. Les fours sont de construction très variée : parfois les électrodes occupent toutes deux la partie supérieure (fours à cuve indépendante du circuit), le courant allant de l'une à l'autre à travers le mélange fondu formant résistance ; parfois elles sont horizontales ; parfois encore, la partie inférieure du four constitue l'un des pôles, l'autre pôle étant formé par une seule électrode verticale mobile placée à la partie supérieure. On emploie aussi les fours à cuve mobile, c'est-à-dire à chariot, qui permettent d'opérer rapidement par substitution d'un chariot vide à un chariot plein. Les figures 188 à 192 représentent différents types de fours industriels à carbure de calcium.

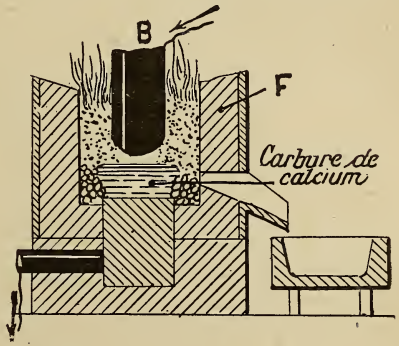


Fig. 188. — Coupe d'un four à carbure de calcium en marche. (B, électrode ; F, creuset réfractaire).

Les fours à arc sont de moins en moins employés : ils présentent l'inconvénient de produire parfois une température trop élevée qui amène la dissociation du carbure formé, d'où pertes d'énergie et de matière ; de plus, l'arc a un pouvoir soufflant très grand qui peut amener le soulèvement des matières fines introduites dans le four, entraînant ainsi la formation de poussières, de gaz chauds et de fumées abondantes qui rendent irrespirable l'atmosphère des ateliers. Par contre, il faut leur reconnaître l'avantage de pouvoir utiliser de hautes tensions et une faible intensité, ce qui dispense de grosses canalisations.

Le modèle le plus courant des fours à carbure est aujourd'hui

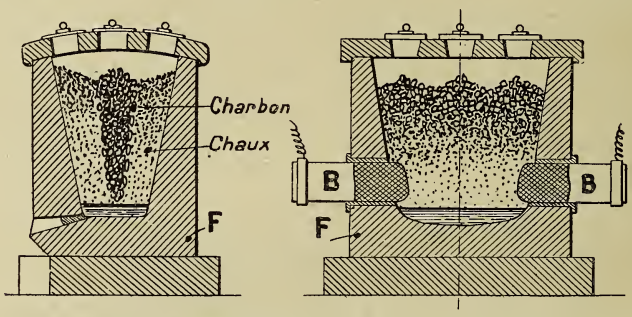


Fig. 189 et 190. — Coupes verticales d'un four suédois triphasé à carbure de calcium, avec électrodes horizontales.

celui à résistance, dans lequel le mélange a toujours à peu près la même conductivité électrique. La puissance varie de 500 à 1.000 chevaux, le diamètre de $2^m,50$ à $3^m,50$, la section des électrodes de $0^m,40$ à $0^m,70$. On coule le carbure au bout d'un temps fixé et à une température déterminée pour éviter les pertes et obtenir un produit de constitution homogène.

L'intensité et le voltage varient avec les dimensions des appareils ; actuellement, dans les fours de 1.000 chevaux à sole conductrice et à électrode verticale mobile, le courant est de 20.000 à 24.000 ampères sous 35 volts environ.

On s'accorde généralement à reconnaître que les fours monophasés à une seule électrode sont les plus faciles à conduire et consomment moins d'électrodes s'il s'agit de basses puissances. Mais au-dessus de 500 chevaux, les fours à électrodes multiples sont les

plus avantageux : ils exigent moins de main-d'œuvre et rendent possible un fonctionnement continu. Les fours à trois électrodes permettent d'adopter des dispositifs plus commodes que ceux à deux électrodes en série. C'est pourquoi, dans les dernières unités construites (Norvège, Autriche), dont la puissance atteint jusqu'à 4.000 kilowatts, on a adopté le système triphasé avec cuve isolée.

Les conducteurs électriques qui relient les électrodes au circuit ou aux transformateurs constituent la partie la plus coûteuse des

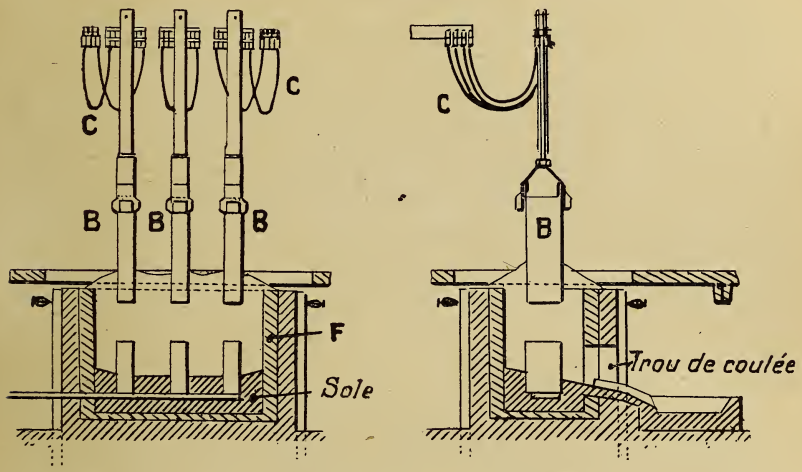


Fig. 191 et 192. — Coupes verticales d'un four triphasé à carbure de calcium, avec trois électrodes verticales et câbles souples en cuivre nu C.

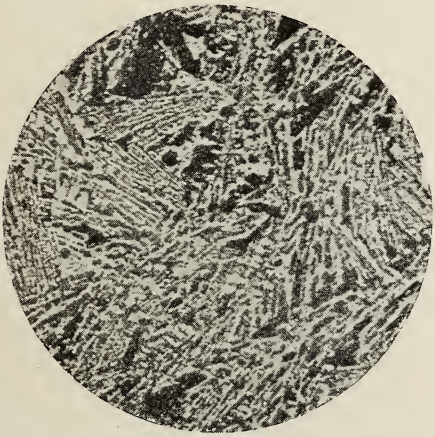
fours de grande puissance. Ils doivent avoir une partie flexible permettant de faire descendre l'électrode au fur et à mesure de son usure et aussi de la remplacer. Ils comptent en général des séries de câbles en cuivre de petit diamètre aboutissant aux parties rigides des porte-électrodes, constituées par des barres en cuivre. Si les contacts sont bons, la densité du courant doit être normalement de 15 ampères par millimètre carré. Les conducteurs tubulaires en cuivre, avec circulation d'eau, donnent encore de meilleurs résultats, puisque la résistance et la chute de potentiel y sont moins élevées. Les attaches et les isolants des câbles demandent un soin tout particulier.

Marche de l'opération. — Pour produire une tonne de carbure de calcium, il faut théoriquement 900 kilogrammes de chaux et 560 kilogrammes de charbon ; la différence représente l'oxyde de carbone dégagé. Un léger excès de chaux favorise la réaction, car on admet que c'est elle qui fond d'abord et dissout ensuite le carbone pour former le carbure. Le carbone du mélange brûlé au contact de l'air est à peu près compensé par celui provenant des électrodes.

Dans les fours fonctionnant d'une façon continue, on peut obtenir jusqu'à quatre coulées par heure. L'immersion de l'électrode supérieure dans le mélange est essentielle pour restreindre au minimum les projections et fumées. Le mélange à traiter descend peu à peu dans la zone inférieure de l'appareil (*fig.* 188), le long de l'électrode B, à mesure que sa température augmente, une fois le circuit fermé. La zone de fusion, ou distance du centre de l'électrode à la limite extérieure du carbure liquide, dépend de la quantité de chaleur dégagée par unité de surface. Pour la bonne marche du four, il convient donc de déterminer soigneusement la meilleure densité de courant correspondant à la fusion du mélange et à la formation du carbure liquide ; avec une densité insuffisante, on n'arrive pas à réduire la chaux et, avec une intensité trop élevée, on dissocie et on volatilise partiellement le carbure obtenu.

Les usines employant plusieurs fours simultanément disposent généralement de grands halls dans lesquels les fours sont alignés sur un seul rang. Le charbon et la chaux, préalablement concassés et mélangés dans des appareils effectuant automatiquement les pesées, arrivent au-dessus des fours par un transporteur qui les déverse dans chaque appareil à l'aide de trémies. Dans certaines installations, la chaux et le charbon sont amenés de l'extérieur à l'usine même par voie ferrée et déchargés sur des couloirs à grande pente qui les entraînent dans des broyeurs. Les matières concassées sont montées automatiquement dans des trémies d'où elles s'écoulent dans deux pesons qui s'emplissent spontanément des quantités voulues de charbon et chaux. Les pesons évacuent simultanément leurs charges sur des tables tournantes qui rejettent, vers une arrivée commune, les pesées qui viennent d'être faites. Le mélange homogène ainsi préparé est enlevé jusqu'aux trémies de

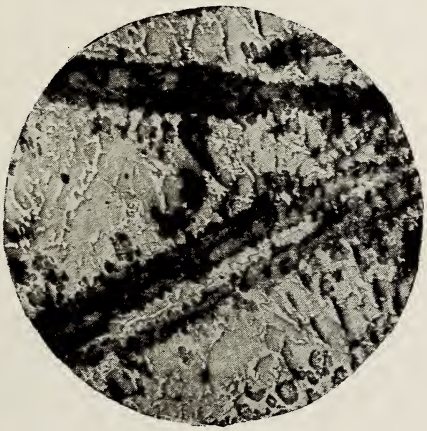
CARBURES MÉTALLIQUES



1. Carbure de titane. (Gross. : 75 diam.)

2. Carbure d'aluminium. (Gross. : 50 diam.)

CARBURES DOUBLES



1. Carbure double de fer et de molybdène dans ferro-molybdène (Mo = 52 %; C = 1,87 %). Polissage en bas-relief. (Gross. : 50 diam.)

2. Carbure double de fer et de manganèse (cémentite spéciale) dans spiegel. (Gross. : 50 diam.)

chargement des wagonnets qu'un plan incliné conduit aux bouches mêmes des fours électriques. Un seul homme suffit à surveiller cette préparation mécanique, qui peut produire en douze heures 30 tonnes de mélange.

Rendement. — La technique de la fabrication du carbure peut être considérée comme établie; mais, par cela même que les méthodes de travail tendent à s'unifier, les progrès de détail sollicitent davantage l'attention des fabricants qui cherchent à augmenter le rendement de l'énergie, à améliorer la qualité du carbure, à diminuer la consommation de matières premières et à restreindre les frais de main-d'œuvre.

Au point de vue du rendement, on obtient aujourd'hui de 1.800 à 2.000 kilogrammes de carbure de calcium par kilowatt-an; des travaux récents ont montré que ce rendement ne saurait pratiquement être dépassé qu'à l'aide de fours de grande puissance, absorbant au moins 2.500 chevaux et produisant une meilleure utilisation calorifique de l'énergie électrique. On aurait même installé, dans quelques usines étrangères, des fours triphasés de 4.000, 8.000 et 15.000 kilowatts, dont le fonctionnement serait des plus satisfaisants. D'autre part, on cherche à faire servir au chauffage préalable des matières premières l'énergie calorifiqne de l'oxyde de carbone produit dans la réaction; cette utilisation rend nécessaire la construction de fours couverts, entièrement clos, qui facilitent par surcroît l'absorption des fumées.

D'après M. Flusin, on ne fabrique pas, sauf sur demande, de carbure à teneur supérieure à la teneur officielle, soit 300 litres d'acétylène au kilogramme de carbure. En effet, à mesure que l'on cherche à se rapprocher de la teneur théorique (349 litres), le produit devient moins fusible et le rendement thermique diminue. La nature des impuretés du carbure de calcium a d'ailleurs plus d'importance que la richesse même du carbure. On s'attache maintenant à employer des matières pures, ne renfermant que de très petites quantités d'éléments nuisibles tels que le phosphore et le soufre. Enfin, un facteur essentiel de la qualité d'un carbure est une fabrication régulière, produisant à partir de matières premières de composition constante un carbure de qualité constante;

les fours de grande puissance peuvent seuls donner cette régularité de fabrication.

La consommation des matières premières par tonne de carbure est pratiquement d'environ 950 kilogrammes de chaux, 600 kilogrammes de charbon et 20 kilogrammes d'électrodes ; ce résultat n'est possible qu'avec des fours puissants et un mode de travail très au point. La diminution des frais de main-d'œuvre s'obtient par le développement de la fabrication automatique.

Traitement après fabrication. — Une fois coulé et refroidi, le carbure est envoyé dans des salles de préparation où on lui fait subir plusieurs opérations dans le but de l'amener à sa forme commerciale : concassage, granulage, etc. Le produit passe dans des broyeurs qui le brisent et, suivant leur grosseur, les morceaux sont divisés en *tout-venant*, *concassé* et *granulé;* la poussière est éliminée. Le *tout-venant* comprend les morceaux de toutes grandeurs, depuis les débris de 10 à 20 millimètres jusqu'aux fragments de la grosseur du poing ; le *concassé* comprend les morceaux limités et classés entre les dimensions suivantes : 15 à 20 millimètres, 20 à 40 millimètres, 40 à 60 millimètres, 60 à 80 millimètres ; le *granulé* comprend le carbure en grains de grosseurs variables classés de 1 à 2 millimètres, 2 à 4 millimètres, 4 à 7 millimètres, 7 à 10 millimètres, 10 à 15 millimètres. Ces dimensions ne sont évidemment qu'approximatives et, de plus, sujettes à une tolérance de 25 % au-dessus ou au-dessous des dimensions extrêmes.

En France, le carbure se vend dans des fûts en tôle plombés pesant de 70 à 75 kilogrammes, poids brut pour net, c'est-à-dire le poids de l'emballage (3 à 4 kilogrammes) étant facturé au prix de la marchandise. En temps normal, le prix du carbure oscille entre 28 et 33 francs les 100 kilogrammes, les fûts étant supposés pris dans les dépôts des centres de consommation.

Propriétés du carbure de calcium. — La couleur du carbure de calcium varie du gris terreux au noir mordoré avec, parfois, des reflets irisés rappelant ceux de l'acier trempé. Sa texture est variable : le carbure en pains des fours discontinus présente un aspect spongieux et est généralement à gros cristaux ; le car-

bure coulé possède une cristallisation plus fine et plus compacte.

Cependant ni la couleur ni la texture ne peuvent servir de guide pour apprécier la qualité du carbure industriel. Fabriqué avec des matières premières chimiquement pures, il serait complètement transparent. Sa dureté se rapproche de celle du granite. Sa densité varie entre 2,2 et 2,3; il est inflammable et sa température de fusion est comprise entre 2.500 et 2.800°. Il est insoluble dans presque tous les réactifs connus, dans la benzine, le pétrole, le sulfure de carbone. A la température du four électrique et par l'action du courant continu, on peut l'électrolyser et, dans certaines conditions expérimentales, il laisse cristaliser son carbone sous la forme diamant; ce fait a été nettement mis en évidence par De Boismenu (v. p. 000). Le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, l'oxygène, l'azote réagissent sur lui à des températures plus ou moins élevées, mais la réaction la plus intéressante est celle qu'il donne en présence de l'eau et qui est la suivante :

$$C^2Ca + H^2O = C^2H^2 + CaO.$$

On obtient de la chaux et de l'acétylène. Cette réaction est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur, car elle fournit environ 500 calories par kilogramme de carbure. C'est là, comme on le sait, la principale application du carbure de calcium.

L'acide sulfurique ordinaire l'attaque à la température ordinaire avec dégagement d'acétylène et formation de sulfate de calcium.

Les principales impuretés du carbure de calcium sont le silicium à l'état de siliciures plus ou moins complexes, le soufre à l'état de sulfure de calcium ou d'aluminium, le fer à l'état de siliciure et de carbosiliciure, le phosphore à l'état de phosphure de calcium. Ce dernier corps est l'impureté la plus gênante parce que, en présence de l'eau, il se décompose en donnant du phosphure d'hydrogène qui nuit aux qualités de l'acétylène.

Analyse du carbure de calcium. — Envisagé au point de vue de la production de l'acétylène, le rendement exact du carbure en gaz pur ne peut pas être mesuré par la consommation calculée d'après un volume quelconque de gaz utilisé de la cloche d'un appareil, ni d'après le débit des chalumeaux, ni même par la durée

d'épuisement d'une quantité déterminée de carbure. Ces indications peuvent, dans une certaine mesure et si la production du gaz se fait dans des conditions absolument identiques, permettre une comparaison entre des carbures d'origine différente ou de bidons différents d'une même origine et donner ainsi une idée *approximative* de leurs qualités respectives, mais elles sont souvent entachées d'erreurs.

Une analyse sérieuse exige l'emploi d'un appareil spécial qui indique d'une façon très précise le rendement gazeux du carbure essayé ; elle doit envisager d'une part le *titre* ou *rendement gazeux* de l'échantillon essayé et, d'autre part, le *degré de pureté* de l'acétylène dégagé.

a) *Détermination du titre.* — L'opération consiste à décomposer par l'eau un poids connu de carbure de calcium et à mesurer le volume de gaz produit. L'échantillon doit être prélevé de façon qu'il représente bien la moyenne du lot à examiner ; il doit être, au minimum, de 100 grammes par opération. La décomposition s'effectue par projection du carbure dans un excès d'eau froide préalablement saturée de gaz acétylène. Il suffiit de recueillir le gaz dans une cloche graduée. Quand le dégagement est terminé, ce qui exige un quart d'heure environ, le volume gazeux est ramené à la pression atmosphérique : il ne reste plus qu'à lire le volume et la température du gaz. Des tables de corrections spéciales permettent de ramener à 15° le chiffre trouvé.

Comme on le voit, cette opération est très simple, mais elle n'est exacte que si toutes les conditions précédentes sont remplies, et si l'on a un générateur spécial et un gazomètre exactement gradué. On ne peut donc songer à utiliser un appareil ordinaire.

Parmi les divers appareils imaginés dans ce but, nous donnerons la description de celui établi par l'Office central de l'Acétylène et dû à Mauricheau-Beaupré. Cet appareil (*fig.* 193) offre l'avantage d'être peu encombrant, facile à établir et à manipuler tout en étant d'une grande précision. On opère par échantillons de 100 grammes, et comme l'analyse est très rapide, on peut la répéter plusieurs fois, puis prendre la moyenne des chiffres obtenus.

Il se compose d'une cloche mobile de faible diamètre, très exac-

tement calibrée et pouvant emmagasiner 35 à 40 litres de gaz. Cette cloche porte à son sommet une pièce à équerre à laquelle aboutit d'une part le câble qui la maintient d'aplomb et sert en même temps à ramener la pression à zéro, et d'autre part la tige de l'index de lecture. Cet index coulisse le long d'une règle graduée, chaque centimètre correspondant à l'enregistrement d'un quart de litre.

A côté de la cuve de la cloche mobile se place le générateur, auquel on la relie par un tube en caoutchouc partant du condenseur-purgeur placé sur le côté. Ce générateur est simplement constitué par un petit récipient à fermeture hermétique dans lequel est disposée une trappe que l'on manœuvre de l'extérieur.

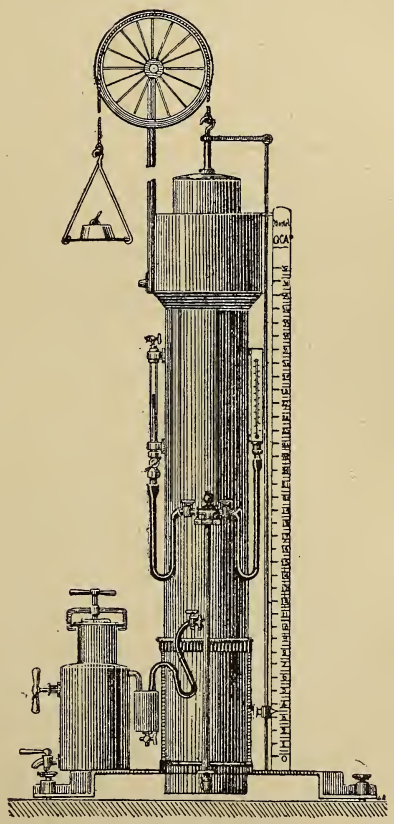


Fig. 193. — Appareil pour l'analyse du carbure de calcium : détermination du titre.

L'eau du générateur et du gazomètre ayant été saturée d'acétylène, il suffit d'introduire rapidement sur la trappe l'échantillon de 100 grammes à analyser, puis de le faire basculer dans l'eau. L'acétylène produit s'emmagasine dans la cloche et, dès que la réaction est terminée, on ramène la pression à 760 millimètres en chargeant progressivement le plateau à contrepoids, tout en observant le manomètre à eau placé sur le côté de l'appareil et que l'on a mis en communication avec le gazomètre. Lorsque ce résultat est obtenu, il suffit de lire le chiffre qui est en regard de l'index et

de le rapporter au poids de l'échantillon. On vide ensuite la cloche par le tube placé du côté opposé au manomètre à eau et qui contient un thermomètre; on relève ainsi la température du gaz et si elle est sensiblement supérieure ou inférieure à 15 degrés centigrades, il convient de corriger le volume trouvé. De même, une correction s'impose si la pression atmosphérique extérieure n'est pas voisine de 760 millimètres. Le rendement s'exprime par le nombre de litres d'acétylène au kilogramme de carbure à 15° de température et à 760 millimètres de pression.

b) Détermination du degré de pureté du gaz. — Parmi les impuretés de l'acétylène, l'hydrogène phosphoré surtout fait varier la qualité marchande d'un carbure et, pour cette raison, mérite d'être dosé.

L'analyse s'effectue de la façon suivante [1] :

On décompose dans un ballon de verre un poids de carbure de 50 grammes, par chute d'eau. La chute de l'eau goutte à goutte est réglée au moyen d'un entonnoir à robinet. Pour régulariser l'attaque, une excellente précaution consiste à mélanger au carbure des morceaux de papier à filtrer. L'acétylène dégagé traverse bulle à bulle, au débit d'un litre à l'heure, un réactif ayant pour but de retenir complètement l'hydrogène phosphoré par oxydation ou par précipitation, suivant les méthodes. Le réactif est contenu dans un tube à dix boules.

Les méthodes par oxydation emploient l'hypochlorite de soude (méthode de Lunge et Cedercreutz), ou l'eau régale (méthode de Landriset). L'hydrogène phosphoré passe à l'état d'acide phosphorique, qu'il ne reste plus qu'à doser, après évaporation à sec, à 100 ou 110°, par la solution magnésienne.

Les méthodes par précipitation emploient la solution chlorhydrique de sous-chlorure de cuivre (méthode de Riban), ou la solution de bichlorure de mercure dans l'acide chlorhydrique (réactif de Bergès). Le précipité obtenu est oxydé par l'eau régale à l'ébullition, puis le cuivre ou le mercure sont éliminés en précipitant l'acide phosphorique par la solution molybdique. Le précipité de

[1] V. *Annuaire international de l'acétylène*, Paris, Office central de l'acétylène.

phosphomolybdate d'ammoniaque redissous dans l'ammoniaque est traité comme dans le cas précédent par la solution magnésienne.

Le phosphore trouvé par analyse doit être exprimé en centimètres cubes d'hydrogène phosphoré par 100 litres d'acétylène à 15° et 760 millimètres.

Pour cela, il suffit de multiplier le poids de pyrophosphate de magnésie par le coefficient 0,3062 et de diviser le poids d'hydrogène phosphoré ainsi trouvé par 1,44, poids du litre à 15° et 760 millimètres. Le volume d'hydrogène phosphoré obtenu est donc celui libéré par un poids de 50 grammes de carbure dont on connaît par une mesure préalable le rendement gazeux à 15° et 760 millimétres.

M. Meauricheau-Beaupré a trouvé un procédé de dosage plus rapide et plus facile que les procédés gravimétriques utilisés jusqu'ici. Par suite de l'extrême faiblesse de proportion de l'hydrogène phosphoré dans l'acétylène (0,5 cent. cubes par litre environ), il est impossible d'entreprendre un dosage volumétrique direct, mais on peut faire agir sur l'hydrogène phosphoré un réactif dont on détermine ensuite la quantité employée. Une solution titrée d'iode convient très bien et donne d'excellents résultats. Dans ce but, on fait agir sur l'acétylène à essayer, enfermé dans un ballon bouché à l'émeri, une solution titrée d'iode. Sitôt la réaction effectuée, on sature l'iode par une solution d'hyposulfite de soude de correspondance connue et l'on revient, en présence d'empois d'amidon, avec une solution titrée d'iode. Il est facile, par un dosage à blanc, de connaître la quantité d'iode absorbée par l'hydrogène phosphoré et, d'après cette quantité, de calculer la teneur en ce gaz de l'acétylène essayé.

Industrie du carbure de calcium; production et consommation. — On évalue à 80 environ le nombre des usines à carbure en activité dans les divers pays et à 250.000 tonnes la production globale annuelle. La France compte, à elle seule, une vingtaine d'usines qui sont, pour la plupart, voisines de Grenoble et dont la production est de 30.000 tonnes environ. Cette production est dépassée par celle de la Suède et de la Norvège réunies

(55.000 tonnes), celle des États-Unis et du Canada réunies (40.000 tonnes avec 5 usines seulement) et celle de l'Italie (32.000 tonnes avec 9 usines).

La puissance affectée spécialement à la production de ce produit dans les divers pays du globe est, au total, d'environ 280.000 chevaux; une puissance de 380.000 chevaux est installée en vue de cette unique application. Les deux principaux pays importateurs sont l'Angleterre et l'Allemagne, cette dernière pour 30.000 tonnes par an. Les principaux pays exportateurs sont la Suisse (30.000 tonnes), la Suède et la Norvège (45.000 tonnes). En France, la puissance installée pour la production du carbure est de 50.000 chevaux environ, répartis de la façon suivante :

	Chevaux
Savoie	20.000
Haute-Savoie	8.000
Isère	11.000
Ain	1.900
Alpes-Maritimes	3.000
Pyrénées	11.500

La consommation nationale est d'environ 25.000 tonnes; le reste du tonnage est exporté en Algérie et dans d'autres colonies. L'exportation sur territoire étranger est rendue à peu près impossible par l'activité de la concurrence des autres pays exportateurs.

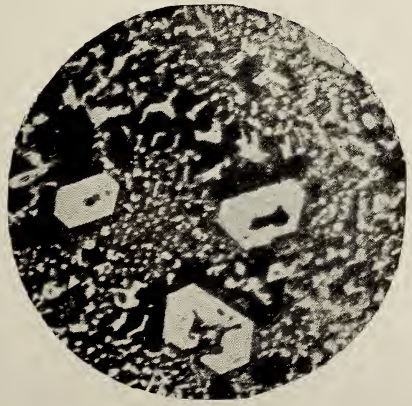
Emplois. — *Acétylène.* — En dehors de son emploi dans l'éclairage, l'acétylène est très employé actuellement dans les chalumeaux dits « oxyacétyléniques », pour la soudure des métaux et alliages. Comme il contient les 97 centièmes de son poids de carbone, on l'utilise aussi à la préparation du « noir d'acétylène », sorte de noir de fumée très pur obtenu par la détonation de l'acétylène comprimé à 5 kilogrammes par centimètre carré dans des appareils en acier. On obtient environ 1 kilogramme de noir par mètre cube de gaz.

L'avantage de l'acétylène dans l'éclairage tient à trois qualités importantes : son faible prix de revient, son grand pouvoir éclairant et sa facilité de production. Les appareils actuellement utili-

CARBURE DOUBLE DE FER ET DE CHROME

dans ferro-chrome à 65 % Cr et 5 % C (d'après L. Guillet).

1. Cristaux dans alliage grossi à 50 diamètres.
(Attaque à l'eau régale diluée.)



2. Les mêmes cristaux dans alliage grossi à 200 diamètres.
(Attaque à l'eau régale diluée.)

sés pour la production de ce gaz peuvent être divisés en trois catégories :

1° *Appareils à production intermittente.* — Ils sont encore appelés *non automatiques*, parce qu'ils fonctionnent par intermittence ; le gaz est produit à l'avance et recueilli dans un gazomètre de grandeur appropriée à la consommation maximum. L'acétylène est toujours obtenu par chute ou immersion d'une quantité déterminée de carbure dans de l'eau.

2° *Appareils à production continue.* — Ils fonctionnent automatiquement et sont les plus employés; le gaz est produit au fur et à mesure de la consommation. On les divise en trois classes : en appareils à chute d'eau, à contact et à chute de carbure. Les appareils à *chute d'eau* sont à gazomètre à cloche mobile ou à gazomètre à refoulement d'eau ; dans le premier cas, le fonctionnement automatique est produit par le mouvement de la cloche mobile ; dans le second, il est produit par dénivellation ou différence de pression. Ils présentent l'avantage de nécessiter un faible volume d'eau, d'être d'une grande simplicité de fonctionnement, d'une sécurité absolue et d'avoir un bon rendement. Par contre, ils nécessitent un nettoyage assez long et minutieux, occasionnent des pertes de gaz, celui-ci étant en outre incomplètement pur.

Les appareils à *contact* fournissent l'acétylène, comme leur nom l'indique, par contact, le carbure pouvant être fixe et l'eau mobile, ou l'eau fixe et le carbure mobile. Ce sont ceux qui s'échauffent le plus, donnent la surproduction la plus abondante et le gaz le moins pur. Leur simplicité rend leur emploi pratique pour les petits appareils portatifs de faible débit, qui doivent fonctionner jusqu'à épuisement de la charge de carbure sans être arrêtés.

Les appareils à *chute de carbure* dans l'eau produisent le gaz par la commande automatique du mouvement de la cloche mobile. Ils présentent l'avantage de donner de l'acétylène exempt d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré, permettent des débits importants et variables, et en outre, facilitent les nettoyages. Ils emploient, soit le carbure tout venant, soit le carbure granulé.

3° *Appareils à acétylène dissous.* — L'acétylène présente la propriété importante d'être soluble dans l'acétone. On l'utilise sous cette forme, parfaitement pur et comprimé dans des cylindres rem-

plis de matières poreuses imbibées d'acétone. Dans ces cylindres, pour 1 litre de capacité on a environ 100 litres d'acétylène sous la pression de 10 atmosphères. On voit immédiatement l'avantage de ce procédé; les bouteilles, facilement transportables, ne sont pas encombrantes et, pour utiliser le gaz accumulé, il suffit d'adapter à la bouteille un régulateur de pression.

Carbure comprimé, enrobé, aggloméré, moulé. — Pour faciliter la conservation du carbure de calcium et éviter notamment l'action de l'air humide qui le décompose peu à peu superficiellement, on a imaginé divers procédés dans le but de le mettre à l'abri de l'air extérieur : d'où les variétés de carbure dites carbure imprégné, enrobé, aggloméré, moulé, etc. L'imprégnation se fait le plus souvent par le pétrole, les huiles lourdes, l'ozokérite.

L'*acétylithe* est du carbure enrobé dans du glucose, avec addition au besoin de pétrole et de matières inertes telles que le carbonate de chaux, le talc, le sable fin. L'acétylithe est principalement employé à la place du carbure de calcium dans les phares d'automobiles et petits générateurs.

Les *agglomérés* et *comprimés* ont une composition à peu près analogue : le carbure, préalablement granulé, est imprégné de pétrole, puis additionné de soufre, de glucose, de litharge ou de carbonate de soude. La masse est portée dans des moules et subit à la presse hydraulique une compression très énergique qui aboutit à la formation d'agglomérés de forme cylindrique. Ces comprimés sont presque inattaquables à l'air humide et, employés dans des appareils appropriés, produisent l'acétylène presque au fur et à mesure de la consommation sans surproduction appréciable, même à l'arrêt brusque. Leur emploi, qui a déjà pris une certaine extension à l'étranger, tend à se développer aussi en France et à remplacer en grande partie le carbure ordinaire pour les appareils portatifs.

Le carbure *moulé en cartouches* évite l'action de la vapeur d'eau se formant au-dessous du niveau d'eau dans la cloche du générateur, sur les morceaux de carbure; il supprime ainsi la gazéification continuelle produite lors même qu'il n'y a pas consommation. Suivant la taille de l'appareil, une ou plusieurs cartouches sont superpo-

sées; mais la gazéification n'a lieu qu'à la surface inférieure de la cartouche la plus basse. Au commencement de la consommation du gaz, le niveau d'eau arrive à la base inférieure de la cartouche et la gazéification commence de suite. Dès que l'acétylène se dégage, le gaz repousse l'eau de la cartouche, et cette eau ne peut arriver à nouveau au carbure que lorsque la quantité d'acétylène correspondante est consommée.

Pendant la gazéification, le jeu de l'eau n'est que de quelques millimètres, de sorte que les variations de pression ne peuvent être remarquées dans les lieux de combustion. Il n'est pas nécessaire de faire usage d'un dispositif quelconque de régularisation pour ces appareils, la cartouche glissant dans son support au fur et à mesure de la combustion de l'acétylène à l'extérieur. De cette manière, le niveau d'eau et la pression restent pratiquement constants.

Par opposition avec beaucoup d'appareils qui, à cause du carbure à grain fin, effectuent la fermeture du récipient à carbure par un tamis, les appareils qui emploient le carbure moulé n'ont pas besoin d'un tel tamis, attendu que les cartouches comprimées sont dures comme la pierre et forment une masse très compacte. Aussi, bien qu'entourée de gaz humide, la cartouche de carbure n'est pas attaquée sur sa surface cylindrique extérieure, attendu qu'elle y est protégée par un revêtement imprégné à l'huile. Pendant la marche l'usure se fait régulièrement par couches horizontales.

Emplois divers du carbure de calcium. — A température élevée, le carbure de calcium absorbe l'azote et donne un composé intéressant, la cyanamide de calcium CAz^2Ca, employée comme engrais concurremment au nitrate de chaux (p. 498).

Grâce à ses propriétés réductrices, le carbure de calcium peut également servir pour la préparation de certains *métaux* et *alliages*. Les oxydes conviennent rarement (silice), mais les chlorures, fluorures, sulfures donnent généralement de bons résultats, pourvu que le mélange soit porté à une température suffisante ; la réaction se continue ensuite d'elle-même, grâce à la chaleur dégagée, comme dans l'aluminothermie. Pour la préparation des alliages, le mieux est d'introduire le mélange des composés à réduire et de carbure,

en proportions correspondant à l'alliage qu'on désire obtenir, par petites portions successives dans un creuset chauffé. L'alliage fondu se rassemble au fond. Pour les métaux à point de fusion bas, on ajoute un peu de flux additionnel (borax ou sel ordinaire). On peut également remplacer l'un des composés à réduire par le métal correspondant.

Parmi les alliages qu'il est ainsi facile d'obtenir, nous citerons ceux de cuivre-manganèse et cuivre-nickel avec une teneur quelconque en ces deux éléments; on les prépare en employant un mélange de chlorure de manganèse $MnCl^2$, ou de chlorure de nickel $NiCl^2$, soit avec du chlorure de cuivre $CuCl^2$, soit avec de la tournure de cuivre simplement. Suivant le cas, on a, pour l'alliage cuivre-manganèse, l'une des deux équations ci-dessous :

$$MnCl^2 + CuCl^2 + 2C^2Ca = (Cu,Mn) + 2CaCl^2 + 4C,$$

ou

$$MnCl^2 + Cu + C^2Ca = (Cu,Mn) + CaCl^2 + 2C.$$

Le silico-calcium ou siliciure de calcium, alliage usité parfois en métallurgie, se prépare en faisant agir le carbure de calcium sur la silice (sable ou quartz). On a l'équation suivante :

$$2SiO^2 + C^2Ca = Si^2Ca + 2CO^2.$$

Les fluotantalate et fluotitanate de potassium peuvent être réduits par le même procédé et alliés avec le cuivre. De même, on prépare des alliages de manganèse avec le bismuth, l'étain, le plomb, en employant le premier à l'état de chlorure, les autres à l'état métallique.

Pour la préparation des métaux, cette réaction est surtout applicable à ceux qui ne forment pas de carbure. C'est ainsi que pour l'obtention du cuivre, on peut traiter directement le sulfure de cuivre naturel ou chalcosine. On a l'équation suivante :

$$SCu^2 + C^2Ca = 2Cu + SCa + 2C.$$

Ce procédé est susceptible d'une grande généralisation ; il permet, en particulier, d'obtenir des alliages exempts de fer et d'aluminium.

A cette application intéressante du carbure de calcium, il convient de signaler celle basée sur son absorption facile de la vapeur d'eau. C'est ainsi qu'on l'utilise comme *matière desséchante* dans les expériences et essais d'électricité statique effectués en plein air. A ce titre, il semble supérieur au sodium, car il agit plus rapidement tout en étant meilleur marché. Cette même propriété le fait employer dans l'industrie de l'alcool, soit pour la préparation de l'alcool absolu par absorption de l'eau de l'alcool riche à 90 ou 95 %, soit pour la détermination du titre en dosant le pourcentage d'eau par la même méthode.

Signalons enfin l'emploi direct du carbure de calcium en agriculture contre le *phylloxéra :* ses propriétés insecticides sont dues aux impuretés qu'il renferme et qui, en présence de l'humidité, provoquent le dégagement de gaz nocifs (ammoniac, hydrogène phosphoré, etc.) jouant le rôle de phylloxéricides.

§ VII. — CARBURES DIVERS

Carbure de manganèse. — Ce carbure, de formule CMn^3, peut être préparé au four électrique par la réduction de l'oxyde salin de manganèse Mn^3O^4 par le charbon, d'après l'équation :

$$Mn^3O^4 + 5C = CMn^3 + 4CO.$$

On l'obtient aussi par l'action du carbure de calcium sur le même oxyde.

Suivant la composition exacte de l'alliage carbone-manganèse, on obtient, soit des grains (0 à 3,6 % C), soit des aiguilles (au-dessus de 3,6 % C); à 6,72 % de carbone, l'alliage est composé presque uniquement d'aiguilles. La

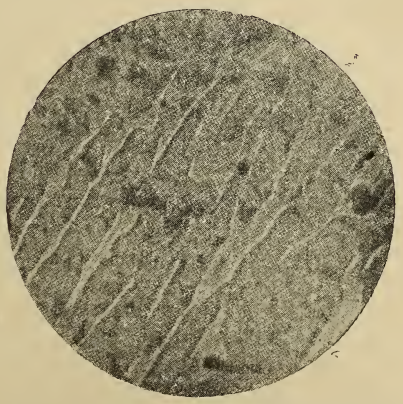


Fig. 194. — Aiguilles de carbure de manganèse CMn^3 dans alliage carbone-manganèse à 3,6 % de carbone.

figure 194 montre des aiguilles du carbure CMn^3, analogue à la cémentite, dans un alliage renfermant plus de 3,6 % de carbone et après trempe au recuit.

Le carbure de manganèse donne, au contact de l'eau, un dégagement de méthane et d'hydrogène :

$$CMn^3 + 6H^2O = CH^4 + H + 3MnO^2H^2.$$

Fondu avec une petite quantité de carbonate de manganèse, il perd son carbone et permet d'isoler le métal, d'après l'équation suivante :

$$2CMn^3 + CO^3Mn = 7Mn + 3CO.$$

Carbure de nickel. — Ce carbure, de formule CNi^3, ne se forme qu'à des températures voisines de 2.100°. On l'obtient par union des deux éléments. Après la chauffe, on le coule en lingotières. Le produit ainsi préparé, attaqué par l'acide chlorhydrique, ne donne pas d'hydrocarbures, mais de l'hydrogène et du carbone, ce dernier sous forme de graphite :

$$2CNi^3 + 3ClH = 3ClNi^2 + 3H + 2C.$$

Le point de fusion élevé de ce carbure permet de l'utiliser comme produit réfractaire dans certains modèles de fours électriques de laboratoire.

Carbure d'aluminium. — Il est facile d'obtenir un carbure d'aluminium correspondant à la formule C^3Al^4 en unissant directement les deux éléments à la température du four électrique ; le charbon est placé dans un tube de même substance contenant une nacelle remplie d'aluminium, le tube étant traversé par un courant d'hydrogène. On casse, après refroidissement, la matière obtenue qui se présente sous forme d'une masse compacte dont la cassure montre de beaux cristaux (pl. XXIII, 2) de teinte jaune mordoré et dont quelques-uns atteignent 5 ou 6 millimètres de diamètre ; leur densité est de 2,36 ; ils ont l'apparence hexagonale. On obtient ce même carbure en décomposant l'alumine par le carbure de calcium dans un four à arc ou, à 225° seulement, en chauffant l'aluminium

avec du chlorure de carbone dans le tube fermé ; la réaction est très vive.

D'après les expériences effectuées, il semble qu'il y ait un point d'inversion dans la réaction entre le carbone et l'aluminium par l'union pure et simple de ces deux éléments : à une certaine température, il y a formation de carbure d'aluminium, tandis qu'à une température plus basse, c'est-à-dire en chauffant ce carbure dans le vide à une température beaucoup plus basse (540°) que celle correspondant à l'union des composants (900°), il se résout en ses éléments. La quantité de carbure obtenu paraît être maximum quand on chauffe à une température élevée et qu'on coule ensuite rapidement.

Chauffé à l'air, le carbure d'aluminium se décompose suivant la formule :

$$C^3Al^4 + 12O = 2Al^2O^3 + 3CO^2.$$

Il présente un certain intérêt industriel par ce fait qu'au contact de l'eau, il se décompose en méthane et alumine hydratée. On a en effet :

$$C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 4Al(OH)^3.$$

Les deux produits de la réaction sont aujourd'hui utilisés dans l'industrie chimique ; l'alumine a de nombreuses applications et le méthane sert en particulier dans la fabrication de l'acide cyanhydrique au four électrique (v. p. 629).

La réduction de l'oxyde de cuivre CuO par le carbure d'aluminium à une température peu élevée donne du cuivre métallique et de l'alumine, d'après l'équation :

$$C^3Al^4 + 12CuO = 12Cu + 2Al^2O^3 + 3CO^2.$$

A la température du four électrique, on obtient un alliage de cuivre et d'aluminium ou *bronze d'aluminium* (p. 277), conformément à la formule suivante :

$$C^3Al^4 + 3CuO = Cu^3,Al^4 + 3CO.$$

C'est le procédé Prings pour la fabrication électrothermique de cet alliage ; mais nous ne pensons pas qu'il ait été appliqué industriellement.

Carbure de silicium. — V. Siliciure de carbone et Carborundum, p. 448 et suiv.

Carbure de bore. — V. Borure de carbone, p. 396.

Carbure de zirconium. — Ce carbure est utilisé pour la fabrication de certaines lampes électriques à incandescence. On l'obtient au four électrique par réduction de la zircone, ou oxyde de zirconium, à l'aide du charbon. Dans le procédé Bohm, spécialement destiné à la préparation des filaments de lampes, on part de l'hydrure de ce métal H^4Zn, obtenu en réduisant l'oxyde par le magnésium dans un courant d'hydrogène. L'hydrure est amené à l'état pâteux par mélange avec un liant organique à base de cellulose. On passe ensuite à la filière, on sèche et on fait traverser les filaments par un courant électrique intense qui les transforme en carbure. Les filaments ainsi fabriqués servent surtout pour les lampes à éclairage intense, soit de 80 à 100 bougies environ ; leur durée varie de 700 à 1.000 heures.

Carbure de titane. — Il s'obtient en chauffant au four électrique le métal lui-même en présence du charbon, on en faisant réagir le carbure de calcium sur l'acide titanique (pl. XXIII, 1). On l'utilise comme électrode de lampe à arc sous forme de tiges cylindriques semblables à celles des charbons ordinaires. Les électrodes fabriquées de cette matière sont principalement destinées à fonctionner sur le courant alternatif, mais les lampes qui les utilisent ne renferment chacune qu'une seule électrode en carbure de titane, placée verticalement; deux autres électrodes de charbon convergent vers l'extrémité inférieure de la première et favorisent le rendement de l'arc.

L'inconvénient de ces électrodes est leur prix élevé. De plus, l'arc auquel elles donnent naissance n'est pas très stable et les vapeurs sont abondantes. Enfin les scories de carbure de titane sont difficilement fusibles et, de plus, isolantes. Quand elles se forment à la pointe des électrodes, elles s'opposent donc au fonctionnement régulier de l'arc et peuvent même provoquer son extinction. On obtient de meilleurs résultats en constituant l'anode par du cuivre.

Carbures de tungstène. — Le carbure de formule CTu^2 est très dur, car il raye le corindon; le carbure CTu raye le quartz. Ce sont tous deux des composés assez stables et de densité élevée. On les obtient en soumettant à la chaleur du four électrique un mélange de charbon, de fer et d'acide tnngstique. On isole, après refroidissement, le carbure, par divers réactifs chimiques; on obtient ainsi un corps se présentant sous forme de cristaux ou de poudre cristalline ayant une teinte gris de fer.

En raison de leur point de fusion élevé et de leur stabilité, les carbures de tungstène sont utilisés à l'état de *fonte de tungstène* pour la fabrication des tubes et creusets de certains fours électriques de laboratoire concurremment au graphite (v. TUNGSTÈNE, p. 177).

Carbure de vanadium. — Le composé CVa raye facilement le quartz. On le prépare en chauffant au four électrique un mélange de vanadium ou d'anhydride vanadique et de charbon. Sa densité est de 5,4. Il n'est guère attaqué à froid que par l'acide nitrique.

Carbure d'uranium. — V. FONTE D'URANIUM, p. 198 et suiv.

Le carbure d'uranium est utilisé comme catalyseur dans la fabrication de l'ammoniac synthétique par l'union directe de l'azote et de l'hydrogène à 700-800° à la pression de 200-250 atmosphères (procédé Haber et Rossignol).

Carbure double de tungstène et de chrome. — C'est un puissant abrasif, car il raye le quartz et la topaze avec une très grande facilité; il produit même sur la surface bien polie d'un rubis très dur des stries profondes. Sa dureté n'est donc dépassée que par celle du carborundum (p. 449), du borure de carbone (p. 396) et du diamant. Il est très stable, n'étant attaqué ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide nitrique, ni même par l'acide fluorhydrique. Les alcalis additionnés des nitrates correspondants le décomposent par contre vivement. On l'obtient au four électrique en chauffant un mélange de sesquioxyde de chrome, d'acide tungstique et de charbon. Il correspond à la formule CTu^2, $3C^2Cr^3$.

Autres carbures doubles. — Il existe un assez grand nombre d'autres carbures doubles, tels que le *carbure double de fer et de molybdène* (pl. XXIV, 1), le *carbure double de fer et de manganèse* (pl. XXIV, 2), le *carbure double de fer et de chrome* (pl. XXV). Ils se trouvent dans la plupart des ferro-alliages doubles et des aciers spéciaux. Certains d'entre eux sont nettement cristallisés et doués d'une grande dureté.

§ VIII. — BORURES MÉTALLIQUES

On a obtenu au four électrique un assez grand nombre de borures parmi lesquels nous citerons ceux de fer, de nickel, de manganèse, de cobalt, de tungstène, les borures alcalino-terreux, le borure de carbone. La plupart sont doués d'une dureté plus ou moins grande, qui permet de les utiliser comme abrasifs.

Borure de tungstène. — Il a pour formule Bo^2Tu et s'obtient en chauffant au four électrique ses deux éléments. Il a une apparence cristalline, des reflets métalliques et raye le rubis.

Les acides dilués ou concentrés ne l'attaquent pas ; par contre l'eau régale agit avec facilité.

Borures de silicium. — Il existe deux borures de silicium, Bo^3Si et Bo^6Si, qui prennent tous deux naissance par l'union des éléments à la température du four électrique. Ils rayent avec facilité les rubis les plus durs. Leur densité est voisine de 2,5. Ils sont conducteurs de l'électricité, ne s'oxydent que superficiellement par l'air et l'oxygène même à chaud, mais sont attaqués plus ou moins rapidement par l'acide nitrique concentré, les carbonates alcalins fondus et les mélanges de carbonates et de nitrates.

Borure de carbone. — Ce composé, Bo^6C, est actuellement la seule substance dont la dureté dépasse celle du diamant [1]. Il

[1] Le borure de carbone ne doit pas être confondu avec le *boro-carbone* (v. p. 535), produit commercial à base d'alumine artificielle qui ne possède ni ses propriétés ni surtout sa dureté.

peut en effet tailler avec facilité des facettes sur un diamant de peu de dureté.

Il est donc encore plus dur que le carborundum (v. p. 448). *C'est le plus dur de tous les corps connus.*

Le borure de carbone peut être préparé avec facilité au four électrique en chauffant dans un creuset de charbon un mélange de *bore amorphe* et de *charbon*. En employant un courant de 250 à à 300 ampères sous 70 volts, on obtient une masse noire qui, par refroidissement, donne une cassure brillante ; cette substance, après plusieurs lavages aux acides et à l'eau et une dessiccation soignée, fournit du carbure de bore.

On peut également préparer ce corps par dissolution du mélange précédent dans le cuivre, ce métal ne formant pas de combinaisons déterminées avec le bore et conduisant toujours à d'excellents résultats. Le mélange intime de bore et de carbone est disposé dans un creuset ou dans un four à résistance chauffé par un courant de 350 ampères sous 70 volts et contenant une quantité suffisante de limaille de cuivre. On obtient après l'opération un borure de carbone très bien cristallisé et très brillant.

La préparation du borure de carbone par dissolution d'un mélange de bore et de carbone dans du borure de fer donne aussi de bons résultats.

En effet, lorsqu'on ajoute à du fer un excès de bore et de carbone et que l'on chauffe le tout au four électrique, il se forme un culot à cassure très brillante qui, attaqué par l'eau régale, laisse un résidu presque uniquement constitué par du borure de carbone ; les cristaux ne sont pas très nets dans ce cas, et leur analyse conduit à la formule Bo^6C.

Le bore amorphe étant assez difficile à préparer, on peut, suivant le procédé de Tucker et Bliss, obtenir le borure de carbone en partant de l'acide borique et en opérant dans un four en charbon ou en graphite. Le seul point délicat du procédé est d'empêcher l'anhydride borique de se volatiliser : on y arrive en disposant à la partie inférieure du four une couche de coke de pétrole et en introduisant l'acide borique pulvérisé dans un canal vertical creusé dans l'électrode amenant le courant à l'appareil.

Le borure de carbone possède une grande stabilité. Le chlore

l'attaque vers 1.000° ; mais le brome et l'iode sont sans action ; il brûle lentement dans l'oxygène à cette température, en fournissant de l'acide carbonique et un résidu noir d'acide borique fondu. *Il est inattaquable par tous les acides.* Au rouge sombre, la potasse en fusion l'attaque de même qu'un mélange fondu de carbonates de sodium et de potassium.

Pour l'utiliser industriellement, il suffit de le réduire en poudre fine, de le mélanger avec un peu d'huile et de le disposer sur des meules en acier. Il peut alors servir à toutes sortes d'usages et en particulier à la taille du diamant. Il est en effet très friable et donne des poudres impalpables quoique cristallines ; il conserve donc toujours des arêtes aiguës et constitue un excellent abrasif. Son prix est du reste peu élevé.

Borures alcalino-terreux. — Le *borure de calcium* raye le rubis. On l'obtient en fondant au four électrique un mélange de borate de calcium bien desséché, d'aluminium et de charbon dans les proportions suivantes :

Borate de calcium	1.000
Aluminium en copeaux	630
Charbon	200

L'aluminium réduit le borate, tandis que le charbon empêche la formation d'alumine. Après différents traitements, on obtient un produit pur se présentant sous forme d'une poudre noire et brillante.

Le *borure de strontium* raye facilement le cristal de roche. On l'obtient comme le précédent, en employant le borate de strontium. Sa densité est de 3,28, ce qui permet de l'obtenir avec une grande pureté.

Le *borure de baryum* est très dur, car il raye le rubis. Sa densité est encore plus élevée que celle du précédent, soit 4,36. Il présente les mêmes caractères physiques et chimiques que les borures de calcium et de strontium.

Borure de fer. — V. Ferro-bore, p. 444.

Borure de manganèse. — Il peut se préparer en chauffant un mélange d'acide borique et de carbure de manganèse. La réduction des oxydes de manganèse par le bore donne aussi des *fontes borées de manganèse* renfermant une forte proportion de ce corps, notamment les composés BMn et B^2Mn. Ces fontes, difficiles à obtenir en lingots, sont généralement préparées à l'état de poudres; on les emploie en métallurgie et pour la fabrication de certains alliages complexes, notamment des bronzes et laitons au manganèse.

CHAPITRE VIII

ALLIAGES FERRO-MÉTALLIQUES

§ I. — FERRO-CHROME

Fabrication. — La plupart des ferro-chromes employés industriellement sont fabriqués au four électrique, bien qu'on utilise aussi ceux obtenus par l'aluminothermie. On peut ainsi préparer des alliages à forte teneur en chrome malgré leur point de fusion élevé et un prix de revient proportionnellement plus cher. On arrive ainsi à produire par voie électrothermique des ferros à 60-75 % de chrome et renfermant des quantités variables de carbone. C'est même par leur teneur en ce dernier élément qu'on les différencie ; on les classe en ferro-chromes à 8-10 %, à 4-6 %, à 2-4 %, à moins de 2 % et à moins de 1 %; certains ne renferment même que 0,75 % de cet élément et sont appelés ferro-chromes *doux;* ils présentent un grand intérêt pratique, pour la fabrication des aciers à teneur relativement faible en carbone et à teneur élevée en chrome.

La méthode habituelle de fabrication du ferro-chrome au four électrique consiste dans la réduction du minerai de chrome, ou chromite Cr^2O^3, FeO, par une quantité convenable de charbon. Le lit de fusion le plus couramment employé est le suivant :

Chromite à 50 % environ Cr^2O^3...	100 kilogrammes.
Anthracite à 10 % de cendres....	21 —

Pour un alliage à 70 % de chrome et 8 % de carbone, on obtient un rendement de 1 tonne environ par kilowatt-an.

Nous donnons ci-dessous la composition de trois échantillons de ferro-chromes bruts ainsi obtenus :

	N° 1	N° 2	N° 3
Fer	23,50 %	25,50 %	28,75 %
Chrome	66,45	65,35	65,84
Carbone	8,80	7,00	4,72
Manganèse	traces	0,15	0,32
Silicium	1,35	1,20	0,63
Soufre	0,04	0,03	0,03

Ces alliages sont généralement préparés à l'aide de fours à sole conductrice et sans précautions spéciales. Mais, lorsqu'on veut obtenir des ferros à moins de 2 % de carbone, la fabrication comporte des difficultés; il faut en effet se mettre à l'abri de la sole conductrice, généralement carburante, et utiliser des revêtements non siliceux, car les laitiers formés contiennent de l'oxyde de chrome. On n'arrive à ces résultats que par des fusions répétées de l'alliage; dans ce but, on brise en morceaux les grains de ferro-chrome à 6-9 % de carbone et on les refond en présence de minerai de chrome ou dans un bain de scories très oxydantes. Voici la composition de deux échantillons de ferro-chrome raffinés, provenant des usines électrothermiques Blackwell, Sons et Cie, de Liverpool :

	N° 1	N° 2
Fer	28,50 %	25,50 %
Chrome	69,30	63,59
Carbone	1,47	0,65
Silicium	0,35	0,14
Phosphore	0,01	0,01
Soufre	0,04	0,03

Le bain d'affinage est parfois composé du mélange suivant pour 100 kilogrammes de ferro-chrome à affiner :

Chromite pulvérisée	14 kilogrammes.
Chaux	2 —

C'est dans un lit ayant cette composition qu'on place l'alliage concassé destiné à être affiné.

Le type de four utilisé joue aussi un rôle important dans la pu-

reté du produit obtenu. C'est ainsi qu'il faut éviter autant que possible l'emploi de fours à électrodes plongeant dans le bain, car le carbone des électrodes recarburait l'alliage au lieu de lui enlever du carbone. De même, il est préférable d'utiliser pour le creuset un revêtement intérieur en chromite qui joue un rôle oxydant et par suite favorable à l'élimination du carbone du premier produit de réduction.

Ce sont les sociétés électrométallurgiques du Giffre et de la Néométallurgie qui ont résolu pratiquement cette question de l'obtention des ferro-chromes doux ou à faible teneur en carbone (1,05 %) par l'emploi du four Chaplet qui met le bain, autant qu'il est possible, à l'abri de la carburation par les électrodes. Cet appareil rentre dans la catégorie des fours à électrodes avec sortie du courant par la sole, mais à l'inverse des appareils à masses placées dans la sole, celle-ci est ici rendue partiellement conductrice par une masse métallique formée de largets en fer A (*fig.* 177, p. 326); cette masse aboutit au centre de la sole et se redresse verticalement, au dehors du four jusqu'au-dessus du niveau du bain. On évite ainsi les inconvénients que provoque parfois la fusion des masses polaires.

On a proposé aussi, pour la préparation des ferro-chromes peu carburés, l'affinage du siliciure de fer et de chrome par la chromite ou le chromate de calcium, deux composés oxygénés pouvant facilement céder l'oxygène nécessaire à la décarburation. En comptant sur une perte de 5 % et en supposant aux fours électriques un rendement voisin de 60 %, on peut estimer comme suit la quantité de matières premières nécessaires à la production d'une tonne de ferrochrome à 62 % et à très faible teneur de carbone, par l'emploi de la chromite :

Chromite à 50 % Cr^2O^3.....	1.800	kilogrammes.
Quartz ou sable siliceux pur.....	500	—
Chaux.....	190	—
Coke de réduction.....	370	—

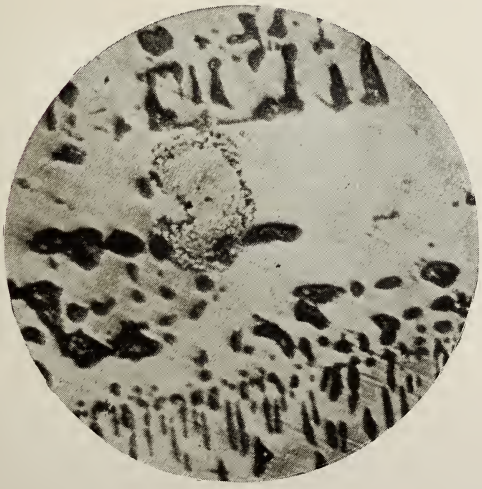
Il faut ajouter environ 80 kilogrammes d'électrodes et une dépense d'énergie de 7.600 kilowatts-heure.

Ce calcul suppose que le siliciure double entre dans le four d'affinage à la température ordinaire.

Fours électriques à sole conductrice et électrode verticale mobile pour la fabrication des ferro-alliages (usines P. Girod).

ALLIAGE FER-SILICIUM

1. Ferro-silicium à 58 % Si. Grands cristaux de SiFe entourés d'eutectique SiFe + silicium.



2. Même alliage que ci-dessus, mais à un plus fort grossissement (d'après Baraduc-Muller).

La première réaction, celle qui donne naissance au siliciure double, peut être effectuée dans un four ordinaire à électrodes de carbone. La seconde, ou réaction d'affinage, peut être produite dans un four-canal (p. 9), un four à induction (p. 17), ou encore un four à électrodes coulantes.

Dans le procédé Heibling, on obtient à la fois du ferro-chrome à très faible teneur de carbone et du carbure de calcium par le traitement électrothermique de la chromite en présence de chaux et de charbon.

On a aussi employé les méthodes électriques et aluminothermiques combinées (v. p. 37). L'aluminium en lingots est d'abord introduit dans le four électrique, puis, une fois qu'il est fondu, on ajoute progressivement la chromite. L'oxyde de fer de ce minerai est d'abord réduit et son métal isolé se dissout dans l'aluminium ; puis c'est l'oxyde de chrome qui s'allie avec le fer pour former l'alliage désiré.

On a calculé que 300 kilogrammes de ferro-chrome à 75 $^0/_0$ de chrome peuvent être ainsi obtenus avec une dépense de 12 chevaux, le temps nécessaire à cette opération pour la quantité indiquée n'étant que d'une demi-heure.

La réduction électro-aluminothermique de 100 kilogrammes de chromite à 65 $^0/_0$ d'oxyde de chrome Cr^2O^3 donne environ 56 kilogrammes de ferro-chrome à 70 $^0/_0$ et n'exige que 32 kilogrammes d'aluminium.

Propriétés et utilisation. — Dans les ferro-chromes contenant un certain pourcentage de carbone, on constate la présence de carbures doubles et notamment du carbure CFe^3, $3C^2Cr^3$ (pl. XXV).

Certains alliages en contiennent en assez grande quantité. L'alliage à 67 $^0/_0$ peu carburé paraît présenter un eutectique. Les ferro-chromes contenant beaucoup de carbone sont durs et fragiles. Au fur et à mesure que ces éléments diminuent, on a des alliages moins cassants. L'alliage à 71 $^0/_0$ de chrome est blanc bleuâtre ; on a presque toujours des formes cristallines, d'aspect rectangulaire ou à structure en aiguilles, suivant le pourcentage des éléments dans l'alliage.

Les prix varient dans de grandes proportions suivant la teneur en

carbone. En prenant comme base le ferro-chrome à 6 %, qui est le plus usité, on avait, il y a quelques années, les chiffres ci-après :

CARBONE %	PRIX MOYEN DE LA TONNE	PLUS-VALUE PAR UNITÉ DE CHROME
Moins de 0,75	2.400 fr.	40 fr.
— 1	2.200	40
— 2	1.200	32
De 2 à 4	650	20
4 à 6	525	12 50
6 à 8	425	10
8 à 10	350	10

Les ferro-chromes sont surtout utilisés pour la fabrication des aciers spéciaux au chrome. On les a également employés pour la préparation de certains composés chimiques industriels tels que les chromates qu'il est facile obtenir par électrolyse à l'aide de ces alliages.

Les aciers au chrome ont de nombreux débouchés. Ils ont d'abord été utilisés comme *aciers à outils* (de 0,5 à 3 % de chrome) et actuellement on s'en sert grâce à leur dureté et à leur rigidité, pour la fabrication des fraises, limes, burins, ciseaux et mandrins de toutes dimensions. On emploie dans ce but les trois types suivants :

	Carbone	Chrome
Acier dur	0,65 %	2,00 %
— très dur	1,20	2,25
— extra-dur	1,60	2,85

En raison de leur résistance à l'usure, ils rendent aussi de grands services dans la fabrication des objets ayant à subir des frottements continuels, en particulier les *billes et cuvettes de roulement*. On en fait aussi des tôles résistantes, des plaques de blindage (0,40 % C et 1,35 % Cr), des projectiles.

On a appliqué récemment ces aciers, vu leur point de fusion élevé, à la fabrication des parois et portes de coffres-forts ou chambres d'acier ne pouvant être fondues par le jet du gaz oxhydrique ou du chalumeau oxyacétylénique. La teneur en carbone,

dans ces aciers, est en raison inverse du pourcentage de chrome :

	N° 1	N° 2	N° 3
Carbone	0,7 %	1,0 %	1,4 %
Chrome	6,5	5,5	4,3

On ajoute parfois à ces aciers des quantités variables de tungstène et de silicium ; le tungstène donne un acier auto-trempant et le silicium abaisse son prix de revient. On fabrique du reste des aciers doubles au *chrome-tungstène* se rapprochant assez des aciers dits à coupe rapide. De même, les aciers doubles au *chrome-silicium* tendent à se répandre. Citons en particulier l'acier suivant employé pour la fabrication des mortiers de pilonnerie :

Chrome	0,25 %
Silicium	0,20
Carbone	0,50

Pour les bandages de locomotive, on emploie parfois celui-ci :

Chrome	0,25
Silicium	0,20
Carbone	0,45

Signalons enfin les aciers doubles au *chrome-nickel* utilisés surtout pour la fabrication des pièces mécaniques devant supporter de grands frottements ou subir des chocs répétés, pour la confection des plaques de blindage et des projectiles. L'acier à 0,38 % de chrome, 2,65 % de nickel et 0,35 % de carbone, employé dans l'automobile, présente, après trempe et revenu, une résistance à la rupture de 95 kilogrammes, une limite élastique de 42 kilogrammes et un allongement de 10 %. Certains aciers pour pièces mécaniques (arbres) contiennent juspu'à 22 % de nickel, 2,50 % de chrome et 0,65 % de carbone; ils possèdent une dureté et une résistance au choc remarquables et prennent un très beau poli. L'acier pour projectiles de perforation contient de 0,65 à 2 % de chrome, de 2 à 2,6 % de nickel et environ 0,7 % de carbone; après deux trempes successives à l'huile (750°) et à l'eau (jet d'eau sur la pointe portée à 780°), il possède une dureté et un pouvoir brisant considérables.

§ II. — FERRO-SILICIUM

Fabrication. — Les ferro-siliciums renfermant seulement de 14 à 16 % de silicium sont généralement obtenus au haut-fourneau et vendus comme fontes siliceuses. Les alliages riches sont préparés au four électrique; ils renferment surtout des siliciures de fer définis dont les principaux sont SiFe (pl. XXVIII) $SiFe^2$, Si^2Fe^3, Si^2Fe^2, Si^2Fe et Si^3Fe. Leur étude technique et industrielle a fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels il faut citer ceux de Lebeau, Vigouroux, Gin, Ch. Louis, Frilley, etc. Leur fabrication constitue une branche importante de l'électrométallurgie pour laquelle la France occupe l'un des premier rangs. Le principe essentiel sur lequel elle repose est la réduction de la silice, SiO^2, par le carbone en présence du fer, d'après l'équation suivante :

$$SiO^2 + 2C + nFe = nFe,Si + 2CO.$$

Pratiquement, cette formule ne s'applique pas rigoureusement, car elle donnerait un lit de fusion dans lequel le charbon ferait partiellement défaut. D'après Ch. Louis, cela provient de ce qu'une partie du charbon s'oxyde au contact de l'air avant la descente du mélange dans le four. Cette oxydation varie d'un appareil à l'autre et aussi suivant la densité de courant adoptée ; elle n'est jamais bien importante. En pratique, on en tient compte en prenant pour poids du charbon (coke) un poids égal à celui de l'oxygène du minerai quartzeux à réduire. Ainsi, pour 100 kilogrammes de quartz, qui contiennent environ 51 kilogrammes d'oxygène, on adoptera le chiffre de 51 kilogrammes de coke; la formule théorique ci-dessus ne demande que 43 kilogrammes de coke.

En outre, pendant le traitement du mélange, une partie de la silice est volatilisée et par suite perdue pour la coulée [1]. Cette

[1] Les fours en marche laissent voir aisément ce phénomène : il se forme dans le lit de fusion de véritables cheminées à travers lesquelles s'engouffre la silice volatilisée, et l'ouvrier doit souvent « piquer » son feu pour détruire ces cheminées et bien conduire le four ; celui-ci doit, pour cette raison, marcher en résistance et éviter la formation d'un arc.

perte varie entre 1 et 20 % du silicium total ; on peut la diminuer beaucoup par une bonne conduite des fours et un choix judicieux de leurs constantes. Quant au fer, qu'on emploie généralement sous forme de battitures, il ne contient jamais plus de 90 à 95 % de fer pur.

Industriellement, la fabrication d'un ferro-silicium renfermant un peu plus de 50 % de silicium exige une charge de matières premières établie comme suit :

Quartz	100	kilogrammes.
Coke	51	—
Battittures de fer	45	—

Le coke peut être remplacé par de l'anthracite ou du charbon de bois. C'est avec ce dernier qu'on a obtenu jusqu'ici les meilleurs rendements ; son seul défaut est d'être cher. L'anthracite constitue un très bon réducteur pour la préparation du ferro-silicium, car il renferme souvent une forte proportion de cendres, constituées en majeure partie de silice et d'oxyde de fer, deux composés très favorables à la fabrication du ferro-silicium. Aussi les usines électrométallurgiques qui ont le privilège d'être à la portée des mines d'anthracite se contentent-elles d'utiliser ce minéral additionné des proportions de silice et fer nécessaires. Voici, à titre d'exemples, la composition de quelques lits de fusion utilisant un anthracite à 10 % de cendres :

	Ferro-silicium à 50 % Si	Ferro-silicium à 80 % Si	Ferro-silicium à 90 % Si
Quartz	68 kg.	68 kg.	70 kg.
Anthracite	35	35	30
Fer	15	0	0

On voit que les pourcentages de quartz et de fer y sont réduits dans une grande proportion ; l'addition de fer est même nulle dans le cas des alliages à 80 et 90 % d'aluminium.

Le quartz est souvent remplacé par le sable siliceux ou le grès naturel renfermant de 80 à 90 % de silice. Lorsqu'on emploie du quartz, on le concasse à l'aide d'appareils à mâchoires en acier dur ; dans les fours de taille moyenne, les morceaux doivent avoir la grosseur d'une noix environ et, dans les grands fours, 5 à 6 centimètres de diamètre.

Comme appareils de fusion, on peut employer la plupart des fours électriques susceptibles de donner une haute température. Dans l'industrie, on emploie de préférence les suivants : les fours à une électrode mobile et à sole conductrice (v. p. 46, *fig.* 40) ; les fours à deux électrodes en série avec ou sans sole conductrice (*fig.* 41 et 42) ; les fours triphasés à trois électrodes mobiles (*fig.* 49); les four triphasés du système Louis (*fig.* 46), dont deux électrodes sont mobiles et la troisième fixée dans la sole; enfin les fours à résistance sans électrodes mobiles (*fig.* 7 et 9). Les deux premiers et les fours à résistance peuvent être alimentés par des courants continus ou alternatifs; ceux qui sont à électrodes mobiles, pour le réglage de l'intensité, peuvent être desservis par des dynamos à tension constante et construits pour toutes les puissances; ceux à électrodes fixes, au contraire, ne donnent un bon fonctionnement qu'avec des appareils de grande puissance et exigent des machines à tension variable; le réglage de la puissance absorbée par le four s'obtient en effet dans ce cas en faisant varier la tension de la machine qui oscille habituellement entre 200 et 500 volts, alors que les fours à électrodes mobiles absorbent une tension variant généralement de 25 à 30 volts mesurés entre l'électrode mobile et le bain de métal.

Les creusets des fours à ferro-silicium sont du type ouvert, c'est-à-dire à libre dégagement des gaz de réduction, à la partie supérieure du four, tout autour des électrodes ; ils ne possèdent donc pas de voûte. Ils sont de faible profondeur et constitués par un garnissage siliceux et avec, de préférence, une sole en charbon. Les électrodes ont une longueur et une section appropriées à la puissance du four.

Celle-ci varie généralement entre 500 et 2.000 chevaux. Lorsqu'on se trouve sur une alimentation de force à valeur variable, le type de 1.000 chevaux paraît être le plus pratique. A l'étranger, on utilise des fours atteignant 2.500 chevaux. Les dimensions des appareils varient suivant leur capacité de production et la richesse de l'alliage en silicium : le creuset ou cuve doit être d'autant plus petit que la teneur en silicium est plus élevée. Ainsi un four de 1.000 chevaux fabriquant du ferro-silicium à 50 % Si doit avoir 2 mètres sur 2 mètres ; un four de même puissance fabriquant

un alliage à 90 % Si aura $1^m,50$ sur $1^m,50$. Il n'en est cependant pas toujours ainsi en pratique et, généralement, les usines à ferro-silicium ont une batterie de fours d'un type déterminé qu'elles utilisent suivant l'importance de la fabrication, c'est-à-dire des commandes.

Les figures 195 et 196 représentent un four à ferro-silicium de 2 mètres de diamètre extérieur, de forme circulaire et à sole conductrice. Son armature *m* constituant l'enveloppe et le fond de la sole *n* sont en fonte. La garniture du four *r* est en briques siliceuses; le fond est formé d'un pisé de graphite et de goudron *a* dans lequel sont noyées des barres de fer *f*. Le carbone ne présente pas ici un grand inconvénient, vu que le silicium possède cet élément à l'état de graphite.

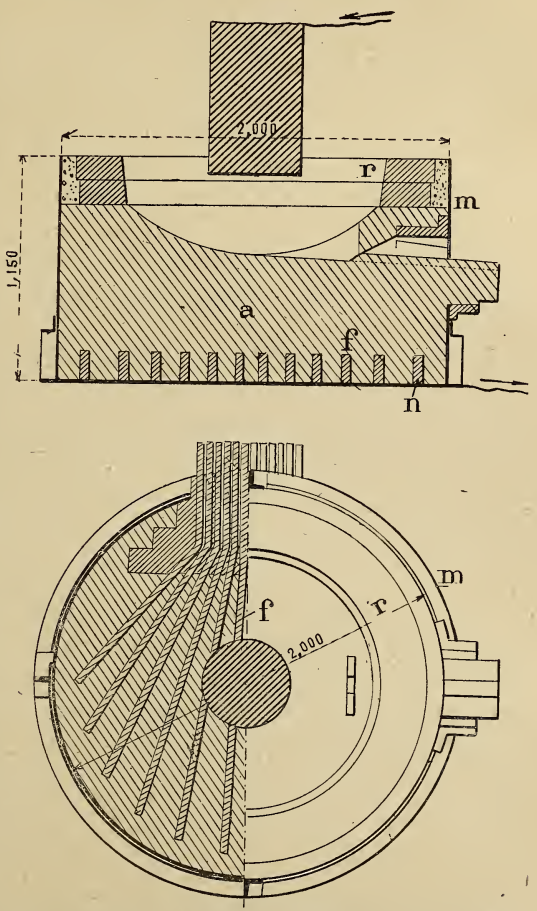


Fig. 195 et 196. — Four à ferro-silicium : type circulaire à sole armée (coupes verticale et horizontale).

L'emploi du charbon de bois comme réducteur permet des voltages plus élevés que le coke et l'anthracite. Certains auteurs

admettent que des voltages de 60 à 80 volts conviennent dans ce cas. Les trop fortes intensités entraînent des pertes par volatilisation, bien que les alliages à teneur élevée en silicium nécessitent une intensité suffisante pour obtenir de bons rendements.

La méthode qui vient d'être décrite est pour ainsi dire le procédé industriel classique de fabrication du ferro-silicium. Parmi les nombreux autres procédés ou modifications proposés et appliqués, nous signalerons sommairement les plus originaux :

Aux battitures de fer on substitue parfois des *minerais de fer siliceux* ayant une faible valeur marchande et aussi les *scories métallurgiques*, constituées presque entièrement par du silicate de fer à peu près pur ; ces substances constituent une très bonne matière première pouvant remplacer le fer.

Les résidus de *pyrites grillées*, qui renferment de 70 à 73 % de sesquioxyde Fe^2O^3 et quelques centièmes de silice ont été utilisées également. Dans ce dernier cas, la charge comprend les matières suivantes, en poids %, pour un alliage de 25 % de silicium :

Pyrite	48 %
Quartz	24
Charbon	28

On a essayé aussi industriellement et dans un but économique de substituer la *fonte* à la tournure de fer qui, dans certaines régions, coûte trop cher ; dans ce but elle est broyée de façon que les morceaux aient les dimensions d'une noisette. Pour obtenir une tonne de ferro-silicium à 65 % de silicium, il est nécessaire d'employer :

Quartz	1.775	kilogrammes.
Fonte	620	—
Coke	810	—

Le procédé Ackermann repose sur le traitement au four électrique d'un mélange de silice et de sulfure de fer. On a la réaction :

$$SFe + SiO^2 = Fe,Si + SO^2 \nearrow$$

Dans un des procédés Gin, on obtient simultanément du ferro-silicium et des oxydes alcalins ou alcalino-terreux à l'aide d'un

four clos et de réactions réalisées en deux cycles. Pour la baryte, par exemple, on part d'un mélange de silice, de sulfate de baryte et de charbon :

$$(a) \qquad SiO^2 + SO^4Ba + C = SiO^3Ba + SO^2 + CO.$$

Au contact de fer métallique et de charbon, le silicate donne un mélange de ferro-silicium et de baryte :

$$(b) \qquad SiO^3Ba + Fe + 2C = Fe,Si + BaO + 2CO.$$

Nous rappellerons aussi le procédé Rathenau pour la production simultanée de carbure de calcium et de ferro-silicium. Il consiste à chauffer au four électrique un mélange de fer, de chaux et de charbon (anthracite riche en cendres), de manière à obtenir la réaction suivante :

$$SiO^2 + Fe + CaO + 5C = C^2Ca + Fe,Si + 3CO.$$

La silice provient des cendres de l'anthracite. Le procédé a été exploité pendant un certain temps par une usine française, puis ensuite abandonné : le carbure, dans ce cas, est en effet trop imprégné de phosphore (provenant de la tournure de fer) et le ferro-silicium trop souillé de carbure.

Propriétés. — Au point de vue de l'*aspect physique*, les ferro-siliciums diffèrent suivant le pourcentage des éléments composants, fer et silicium, c'est-à-dire suivant la prédominance de l'un ou l'autre siliciure de fer. Le changement de cristallisation permet, sans analyse, de reconnaître assez facilement à l'œil et à 5 % près, la teneur de l'alliage en silicium, d'après la texture et la couleur de la cassure. De 5 à 15 % de silicium, les ferro-siliciums ont l'aspect de la fonte grise. De 15 à 35 %, ils sont compacts, blanc brillant, se cassent facilement sous le marteau en donnant de petits blocs à facette de clivage très nettes. C'est ce qu'on constate aisément dans ceux à 33 % de silicium qui montrent des cristaux tétraédriques de Fe^2Si^2 à larges facettes brillantes. Les alliages à 25 % de silicium présentent souvent des cristallisations analogues, mais avec des cristaux plus petits et disposés généralement en lignes.

Les alliages contenant de 35 à 55 % de silicium ont une teinte gris brillant; ils sont rarement compacts et se brisent difficilement sous le marteau. A partir de 55 % de silicium, l'aspect de la cassure tend vers la couleur du silicium fondu et, dès qu'on atteint 63 à 65 % Si, la masse redevient compacte, sans soufflures et laissant fréquemment apparaître des cristaux de silicium.

La *densité* est naturellement d'autant plus élevée que l'alliage renferme moins de silicium, dont le poids spécifique est de 2,4 environ. Voici quelques chiffres :

Silicium %	Densité	Silicium %	Densité
2,0	7,82	40,2	5,33
7,5	7,38	51,8	4,39
15,0	6,97	79,4	2,72
29,3	6,25	93,4	2,38

La *résistivité électrique* augmente avec le pourcentage de silicium, mais non d'une façon continue, les points d'inflexion correspondant sans doute à des constituants spéciaux. Les chiffres ci-dessous expriment cette variation :

Silicium %	Résistivité (Ohms × 10^4)	Silicium %	Résistivité (Ohms × 10^4)
2,0	0,41	24,8	3,15
7,5	0,95	27,2	5,34
15,0	1,02	29,3	8,17
21,9	2,73	40,2	14,80

La pl. XXVII représente un ferro-silicium à 58 % de silicium sous deux grossissements différents. On y voit de grands cristaux blancs de SiFe entourés de l'eutectique SiFe + silicium; l'attaque a été faite par de l'acide fluorhydrique alcoolique sur l'alliage brut de coulée.

Désagrégation et gaz dégagés. — Les ferro-siliciums fabriqués au four électrique présentent, comme nous l'avons vu, des teneurs en silicium variables au gré du fabricant. Jusqu'à 30 ou 35 % environ de silicium, l'alliage obtenu, bien que friable, est assez consistant pour être expédié en lingots, mais pour certaines teneurs, le ferro-silicium présente un état physique instable

en ce sens qu'il se désagrège peu à peu au bout de quelques jours ou de quelques semaines : il tombe en poussière, suivant l'expression consacrée par l'usage. Cette instabilité est d'autant plus grande que le produit renferme plus d'impuretés ; l'humidité accélère cette désagrégation.

En même temps que les morceaux de ferro-silicium perdent leur compacité et se fragmentent, ils laissent dégager de petites quantités de gaz très délétères. Pour l'alliage à 50 % Si, le mélange gazeux est le plus souvent constitué par de l'hydrogène, de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène phosphoré.

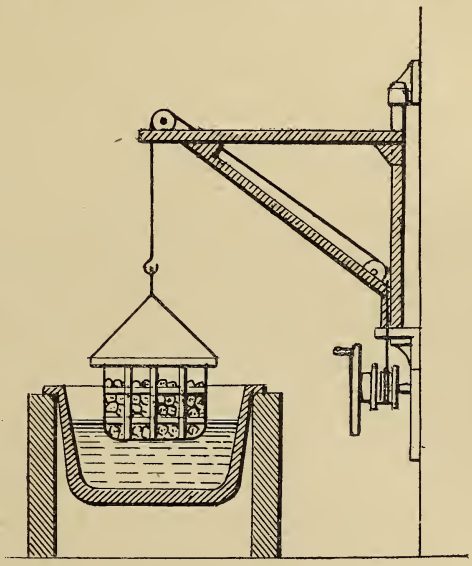


Fig. 197. — Four à paraffiner le ferro-silicium après fabrication.

Ces gaz sont dus aux impuretés renfermées dans l'alliage et provenant des matières premières ; les impuretés sont pour la plus grande partie constituées par l'arséniure, le phosphure et le siliciure de calcium, mais il y a lieu de tenir compte aussi de la présence de composés facilement attaquables renfermant du fer et de l'aluminium. L'examen métallographique permet de reconnaître la répartition de ces impuretés dans toute la masse du ferro-silicium. Quelques décigrammes de phosphore en plus ou en moins par kilogramme de ferro-silicium semblent avoir une influence très importante à cet égard. Quelques litres de ces gaz délétères, si le local où ils se dégagent n'est pas aéré, suffisent pour occasionner des accidents d'empoisonnement et même la mort de personnes qui y restent trop longtemps exposées.

On a cherché à remédier à ces graves inconvénients, soit en

employant des matières premières très pures, soit en trempant les morceaux de ferro-silicium dans de la paraffine, du pétrole ou d'autres substances analogues qui empêchent ou retardent la pénétration de l'humidité. On a proposé aussi de renoncer complètement à la fabrication des *teneurs critiques*, lesquelles, actuellement bien connues, sont de 30 à 40 % et de 47 à 63 % de silicium. En s'écartant notablement de ces teneurs critiques, on n'aurait plus que des ferro-siliciums parfaitement compacts, aussi peu dangereux à transporter et à emmagasiner que des morceaux de fonte ordinaire.

Il semble aussi que le meilleur mode de transport de cet alliage devrait être en tonneaux ou en caisses en bois. Pour que les colis soient pleins, on comble l'espace vide avec du foin bien sec. Les barils de fer ne conviennent pas, car si le métal est de mauvaise qualité, le fer ne fait qu'accroître les risques de désagrégation et d'explosion sans amoindrir les effets toxiques.

Pour éviter la désagrégation, le mieux est de paraffiner le produit aussitôt fabriqué. On se sert à cet effet de fours à paraffiner (*fig.* 197) dont l'emploi est très simple.

Composition. — Nous donnons ci-dessous la composition de quelques ferro-siliciums à différentes teneurs, obtenus électriquement :

ÉLÉMENTS DE L'ALLIAGE	33 % Si	50 % Si	70 % Si
Fer	66,00 %	49,06 %	29,65 %
Silicium	33,45	50,40	69,85
Manganèse	0,17	0,11	0,12
Aluminium	0,11	0,08	0,05
Carbone	0,07	0,12	0,33
Soufre	0,006	0,005	0,008
Phosphore	»	»	0,036
Cuivre	»	0,028	0,034

Les méthodes d'analyse des ferro-siliciums sont assez nombreuses. Nous signalerons plus particulièrement celles de Nicolardot, basée sur l'emploi du chlorure de soufre (1), de Frilley (2), de

(1) P. Nicolardot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 19 octobre 1908.
(2) R. Frilley, *Revue de Métallurgie*, juillet 1911, p. 492.

Jaboulay, qui emploie l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique[1], etc. La connaissance de la composition exacte de ces alliages est parfois nécessaire, attendu que l'on constate souvent dans la même coulée des écarts de 1 à 1,5 % de silicium suivant l'endroit du prélèvement.

Utilisation. — En *métallurgie*, les ferro-siliciums sont utilisés dans le traitement des aciers ordinaires et pour la fabrication des aciers spéciaux. On sait que le silicium diminue graduellement la solubilité du carbone dans le fer. D'après Charpy et Cornu, cette solubilité devient pratiquement nulle à 900° quand la teneur du métal en silicium dépasse 4 %, et à 1.000 environ quand la teneur du métal en silicium dépasse 7 %. Pour cette raison, il adoucit les fontes en faisant passer leur carbone à l'état de graphite ; dans ce cas, on peut l'ajouter à la charge, mais on a alors un produit à teneurs plus ou moins constantes.

Dans les fonderies de fonte, il est ajouté dans la poche ; il a pour effet d'enlever au métal son oxygène et d'augmenter notablement sa résistance.

Les aciers au silicium ont des emplois industriels intéressants. Comme *aciers à ressort*, on utilise de préférence ceux renfermant de 1,2 à 1,3 % de silicium et environ 0,6 % de carbone ; ils possèdent une limite d'élasticité élevée. Certains aciers renfermant environ 1 à 2 % de silicium sont employés pour la fabrication des engrenages d'automobiles : ils prennent bien la cémentation et la trempe. Les aciers durs pour rails ont parfois la composition suivante :

Silicium	0,5 %
Carbone	0,5

Pour les mortiers de pilonnerie, on emploie l'acier ci-dessous :

Silicium	0,25 %
Carbone	0,60

En outre de ces usages, les aciers au silicium sont employés dans les machines électriques ; certains possèdent en effet une per-

(1) Jaboulay, *Revue générale de chimie pure et appliquée*, année 1905, p. 249.

méabilité très élevée et une faible hystérésis, notamment ceux renfermant 2,75 % de silicium, 0,07 % de carbone et 0,08 % de manganèse.

Sous le nom de *métillures*, on désigne des combinaisons de fer et de silicium en proportions variables ayant comme principales caractéristiques un point de fusion élevé, une grande résistance chimique vis-à-vis des acides concentrés et une grande résistance mécanique ; ils paraissent surtout aptes à la construction des récipients pour le transport des acides et sont, à ce point de vue, bien supérieurs à la fonte.

Les ferro-siliciums riches sont aussi employés pour la préparation de l'hydrogène par l'action de la vapeur d'eau (p. 581) ou d'une solution de soude concentrée.

§ III. — FERRO-MANGANÈSE

La fabrication du ferro-manganèse au four électrique est relativement récente. On s'est contenté, en effet, jusqu'à ces dernières années, du haut-fourneau, qui lui-même avait succédé au creuset. La lutte entre le four électrique et le haut-fourneau est surtout d'ordre économique, mais il paraît démontré aujourd'hui que le premier permet un prix moins élevé à la tonne, pourvu que le prix du cheval-an électrique soit compris entre 50 et 75 francs. Un des principaux avantages du four électrique est de ne nécessiter qu'une consommation fort réduite de coke, ce dernier ne servant pas d'agent calorifique, mais seulement de réducteur vis-à-vis du minerai. En outre, l'installation d'un atelier de ferro-manganèse électrothermique est beaucoup moins coûteuse que celle d'un haut-fourneau avec tous ses appareils accessoires : gazogènes, souffleries, récupérateurs, etc. Enfin, la main-d'œuvre est minimum dans le cas du four électrique, deux ouvriers pouvant assurer le service régulier de deux appareils marchant simultanément avec un décalage d'une heure.

Fabrication. — La presque totalité des fours employés dans cette fabrication est du type four à carbure, avec revêtement extra-

magnésien ou calcaire, sole en graphite et conducteurs électriques noyés dans la sole. Ils sont construits en général pour des puissances assez élevées, mais les types les plus répandus varient entre 500 et 1.500 chevaux, avec tendance à utiliser de préférence ceux compris entre 1.000 et 1.500 kilowatts. Ils sont très profonds afin de donner un rendement maximum au double point de vue chaleur et de quantité. Les gaz chauds produits à la base de la cuve circulent en sens inverse de la matière et réchauffent ainsi les charges introduites dans le four presque continuellement. On évite donc les pertes en manganèse sous forme de scories rousses à base d'oxyde salin Mn^3O^4, les lits superposés de minerai et de coke formant filtre et les gaz qui s'échappent y laissant la plus grande partie du manganèse entraîné.

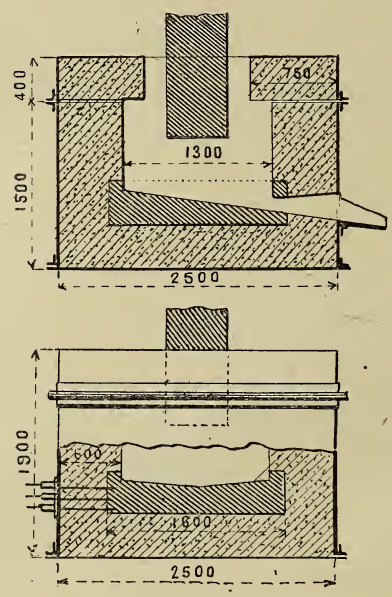
Les fours sont généralement disposés au ras du sol; ils sont établis sur un échafaudage métallique les surplombant. Sur ce plancher se trouvent les chargeurs; on a en somme un atelier à double étage. Suivant les usines, les fours sont ronds ou carrés. Leurs parois doivent être très épaisses pour éviter les pertes par rayonnement et, de plus, être en matières très réfractaires exemptes de silice, car, sous l'influence de la chaleur et en présence du bioxyde de manganèse, on aurait une désagrégation rapide du four en même temps qu'une perte très élevée en manganèse, par suite de la scorification du minerai avec la silice du revêtement.

Le revêtement se fait en briques de magnésie très réfractaires; on lui donne une épaisseur variant entre $0^m,60$ et $0^m,75$ environ suivant la puissance du four. Ce revêtement est, à son tour, consolidé extérieurement par une chemise en tôle rivée. La sole est formée d'une brasque de graphite dans laquelle sont noyés les conducteurs en cuivre y amenant le courant électrique. Les autres prises de courant se font à la partie supérieure par des électrodes suspendues.

Les figures 198 à 200 représentent, d'après M. Ch. Gay, un four à ferro-manganèse de 500 kilowatts du type usuel à cuve carrée.

Les électrodes sont généralement en anthracite (v. p. 65). On préfère les électrodes moyennes couplées par deux ou quatre aux grosses électrodes; ces dernières ont en effet une conductibilité plus faible à cause de leur moindre homogénéité si elles

dépassent une certaine section et occasionnent de grands frais par perte de matière et de temps si elles viennent à se rompre en cours de travail. Pour les électrodes moyennes groupées, on admet 4 ampères par centimètre carré pour un four de 500 chevaux; un couplage de quatre électrodes de 25 centimètres de côté chacune et travaillant en parallèle paraît être le plus efficace; leur longueur est de $1^m,80$.



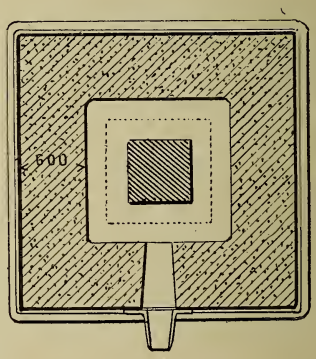
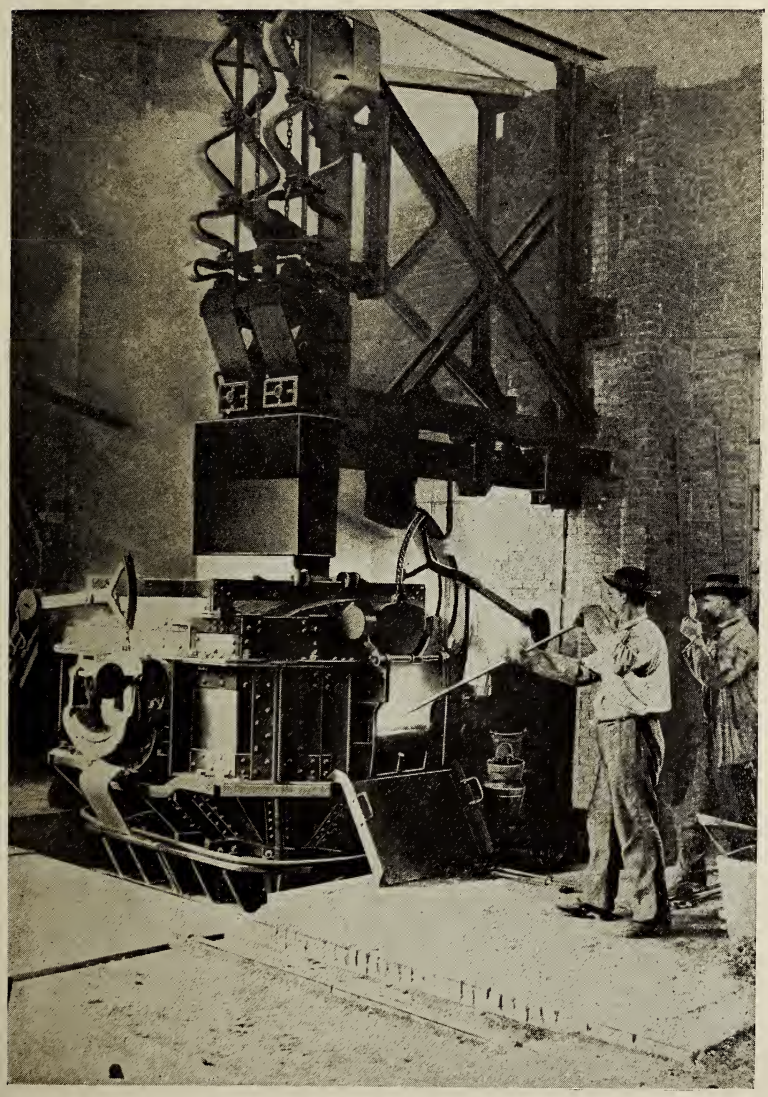


Fig. 198 à 200. — Four électrique à ferro-manganèse ; type à cuve carrée (coupes longitudinale, transversale et horizontale).

A part quelques variantes suivant les usines, la charge est la suivante :

Minerai (1)	2.200 kilogrammes.
Coke	476 —
Fer	40 —
Spath	Variable suivant le minerai.

(1) La plupart des minerais de manganèse se rattachent à la variété *pyrolusite*, MnO^2. On utilise aussi des quantités variables de minerais silicatés ou carbonatés : *rhodonite*, etc.



Four électrique à sole conductrice, système Keller, pour la refusion du ferro-manganèse. (Vue de l'appareil en marche.)

Si le minerai est siliceux, on augmente un peu la quantité de *fer*, afin que la silice scorifie l'oxyde de fer et non l'oxyde de manganèse.

Le fer employé dans la métallurgie du ferro-manganèse comprend tous les déchets de fer, fonte, acier, tels que vis, morceaux de fonte, etc. On utilise aussi les déchets venant des laminoirs et plus connus sous le nom de « paille de fer des laminoirs ».

Ces produits sont recouverts de sesquioxyde de fer ; en général, on ne s'en préoccupe pas, mais la teneur en Fe^2O^3 devrait être déterminée en gros afin de pouvoir calculer la quantité de coke nécessaire à la réduction de cet oxyde ; la teneur moyenne est de 10 à 12 %.

Rendement des fours. — D'après M. Ch. Gay, un four de 500 chevaux donne 3 tonnes de ferro-manganèse à 80 % de manganèse par 24 heures en marche normale ; c'est là le rendement maximum pour de telles unités. Ce chiffre peut être dépassé par les gros fours, mais cela n'est pas général, le nombre de fours de puissance beaucoup plus élevée étant encore restreint.

Si l'on fabrique du spiegel ou ferro-manganèse à moins de 25 % de manganèse, le rendement est presque proportionnel, par comparaison avec le ferro à 80 %. Mais on a une chute brusque de rendement pour les ferros contenant de 85 à 93 % de manganèse, teneur maxima à laquelle on se tient aujourd'hui pour les ferro-manganèses électrothermiques.

En se basant sur les calculs et l'expérience, il faut compter une dépense de 2.900 à 3.100 kilowatts-heure pour la production d'une tonne de ferro-manganèse à 80 %. Si on compare ce chiffre à celui de 3 900 à 4 000 kilowatts-heure, qui représentait la dépense d'énergie par tonne il y a quelques années, on voit les grands progrès que les industries électrométallurgiques ont réalisés dans cette fabrication. Ces progrès tiennent à deux causes : à la construction des fours à cuves profondes et au briquetage des charges, qui tend à se généraliser de plus en plus.

Les résultats industriels font admettre comme densité de puissance maximum à laquelle le rendement est le meilleur, l'usure des fours étant normale, de 350 à 370 watts par décimètre cube de

cavité ; au-dessous de ce chiffre, on a un bain pâteux et un mauvais rendement et, au-dessus, la perte en manganèse par volatilisation est trop considérable. On est alors, en effet, en présence du fait suivant :

La réduction du bioxyde exige une température élevée et cette température croît avec la richesse du ferro à préparer ; d'autre part, la volatilisation est très active à haute température, d'où des pertes de métal en vapeurs importantes à la température même de la réduction. Il y a pour parer à cet inconvénient deux moyens : *a*) opérer à basse température, mais alors on a des rendements déplorables et une grande partie du manganèse se scorifie à l'état d'oxyde MnO, la température n'étant pas assez élevée pour que le carbone réduise le bioxyde MnO^2 ; *b*) trouver un dispositif convenable permettant de condenser et d'arrêter l'oxyde Mn^3O^4 entraîné.

On a adopté le second procédé et c'est même là l'origine des fours à cuve profonde dont nous avons indiqué plus haut les divers avantages.

On pourrait sans doute réduire encore cette volatilisation en faisant des fours munis d'un couvercle, mais actuellement la majorité des fours sont ouverts, les charges formant elles-mêmes couvercle.

Marche de l'opération. — Avant d'introduire les matières, on chauffe généralement pendant 4 heures à l'aide du courant, l'appareil étant rempli de coke. Puis on y introduit les briquettes de minerai et de fer et le coke destiné à la réduction ; le chargement se fait à la pelle et on ne le fait pas en une seule fois, comme dans les aciéries électriques, mais on prépare aux alentours le tas de matières qui doivent être utilisées dans la journée, et on charge peu à peu. Un four-type de 500 chevaux fonctionne généralement à 8.000 ou 8.500 ampères sous 40 à 50 volts ; le voltage peut être abaissé suivant la conductibilité du bain de fusion, mais, le plus souvent et au début de l'opération surtout, il faut une tension plus forte.

Les fours marchent en résistance, car l'arc augmente la dépense d'énergie et les pertes en manganèse. Le courant arrivant par la sole traverse le mélange des matières premières grâce au coke et à

l'électrode supérieure, plongée au sein même des matières d'environ 4 à 7 centimètres ; si on la relève trop, elle chauffe, suivant l'expression consacrée, et son usure est beaucoup plus rapide.

Le manganèse, au fur et à mesure de sa formation, est protégé de l'oxydation, d'abord par les laitiers réfractaires, puis par le bain de fer dans lequel il se dissout progressivement.

On coule en moyenne toutes les deux heures, et toutes les quatre heures quand on éprouve trop de difficultés pour la coulée.

Le ferro-manganèse à 80-85 % étant peu fluide, reste pâteux à la partie inférieure du four et, pendant la coulée, il obstrue souvent le trou de coulée. On fait alors la coulée dite « à l'arc », qui consiste à court-circuiter, par un dispositif très simple, l'électrode supérieure avec le bain par le trou de coulée ; on liquéfie ainsi le bain pâteux au fur et à mesure de sa solidification.

Propriétés et utilisation. — Le ferro-manganèse à 46-50 % de manganèse est très dur, très compact et n'a pas l'aspect lamellaire du spiegel; son grain et fin, il est blanc argent ou blanc jaunâtre et présente des effets irisés. Il n'est pas magnétique. Il est d'autant plus fragile que son pourcentage de manganèse est plus élevé : à 90 % il ne se tient plus et se désagrège rapidement pour tomber en poussière. Il est plus facilement attaquable aux acides que le spiegel. Il peut renfermer 7,5 % de carbone quand le taux en silicium est faible. Il est à remarquer que, plus la teneur en manganèse augmente, à 70 et 80 %, plus le point de saturation du carbone s'élève, à condition qu'il y ait peu de silicium, car cet élément joue dans l'alliage le rôle inverse du manganèse.

Nous donnons ci-dessous la composition de deux ferro-manganèses industriels :

	N° 1	N° 2
Fer	13,20 %	22,50 %
Manganèse	81,00	70,40
Carbone	5,50	7,00
Silicium	0,20	0,05
Phosphore	0,08	0,12

Le ferro-manganèse a d'importants emplois en métallurgie ; les principaux concernent l'affinage des aciers ordinaires, la prépara-

tion des aciers spéciaux au manganèse et de certains bronzes et autres alliages de manganèse.

Comme *agent d'affinage*, le ferro-manganèse renferme en plus du fer et du manganèse une proportion de carbone qui varie de 4 à 7,5 $^0/_0$; on conçoit donc aisément que ce produit puisse mettre au point un acier sous le rapport du carbone ; en outre, il peut désulfurer et désoxyder le bain d'acier. Tandis que l'oxyde de fer FeO dégage 68,9 calories pour se former, l'oxyde MnO en dégage 95,1 ; il en résulte que l'addition du ferro-manganèse a comme conséquence la formation de MnO aux dépens de l'oxygène du bain d'acier ; elle agit donc pour désoxyder celui-ci. En outre, cet oxyde MnO contribue à scorifier l'oxyde de fer non réduit et, par la scorification du mélange fondu, il fait disparaître du bain tous les éléments qui s'y trouvaient unis ou dissous : c'est là sa principale action d'affinage. Enfin, de la désoxydation il résulte un bain privé de gaz, ce qui évite les soufflures.

L'introduction du ferro-manganèse dans les aciers ordinaires se fait suivant différents procédés. D'ordinaire, elle se pratique peu de temps, une demi-heure environ, avant la coulée.

Dans le bessemer, il s'ajoute sous forme solide au moment précis où la scorification, c'est-à-dire la disparition du silicium du bain, est terminée. Le moment d'introduction du ferro-manganèse est connu sous l'appellation de « période des fumées ». Aussitôt l'alliage introduit, il se produit un bouillonnement intense du bain qui cesse quand les réactions sont terminées. Dans le four Martin, l'addition se fait presque à la fin de l'opération, quand la silice, le soufre et le phosphore sont éliminés ; on détermine, par un essai physique sur une éprouvette, la teneur en carbone et on ajoute alors le ferro ; on le projette en morceaux de la grosseur d'une noix à la surface du bain ; le soufflage des gaz opère le mélange avec le bain. Dans les fours électriques, l'introduction de ferro-manganèse se fait toujours 20 minutes environ avant la coulée. On soulève une des portes du four et on projette le produit à la pelle à la surface du bain ; grâce à la température élevée de ces fours, le bouillonnement de l'acier produit le mélange intime du bain et du ferro-manganèse.

Les *aciers spéciaux au manganèse* sont avant tout caractérisés

par leur résistance exceptionnelle à l'usure, qui surpasse celle de tous les aciers connus ; cette résistance existe au même titre dans toute la masse. Aussi les emploie-t-on surtout pour la fabrication des pièces à grands frottements : pièces de voies de chemins de fer, de tramways, sellettes et rondelles pour suspensions de ressorts, semelles d'usure, roues de wagonnets de mines, mâchoires de concasseurs, organes divers de broyeurs, axes, boulons et bagues pour dragues, etc. L'acier au manganèse joint à sa qualité de dureté l'avantage d'être, après traitement convenable, très tenace et non fragile ; il peut donc résister au choc, tout en étant susceptible de déformations considérables. Il n'est pas magnétique et sa résistivité électrique, très élevée, atteint 75 microhms-centimètre. On l'emploie à l'état moulé, laminé ou forgé.

Refusion du ferro-manganèse au four électrique. — L'addition de ferro-manganèse solide, froid ou réchauffé, dans les convertisseurs, présente de nombreux inconvénients ; pertes de métal dues à ce que les petits morceaux de ferro-manganèse ne traversent pas le laitier et n'agissent pas sur le bain et à ce qu'il faut un excès de manganèse pour obtenir une désoxydation complète ; perte de temps si l'addition se fait après le décrassage ; refroidissement du bain et dissolution incomplète de l'alliage, d'où risques de criques et non homogénéité de l'acier obtenu.

On a, par suite, été amené à ajouter le ferro-manganèse à l'état liquide, dans la poche, en le refondant dans des fours à réverbère ou des fours à creusets, mais cette refusion entraîne de telles pertes par la volatilisation que ce procédé a été reconnu inapplicable.

L'emploi du four électrique convient au contraire très bien pour la refusion du ferro-manganèse, comme l'ont établi les essais faits pendant plusieurs années à Livet (Isère) et la marche industrielle réalisée dans les aciéries de Burbach, à Saarbrück, au moyen d'un four électrique à sole conductrice, système Keller. Il en a été de même de ceux effectués à l'aide du four Nathusius, à Friedenshütte (Allemagne).

Le four électrique de Burbach a été établi pour les deux fins suivantes : fabrication de l'acier électrique et refusion du ferro-manganèse destiné au travail de l'acier Thomas. Il ne s'agit pas là

d'essais en petit, mais bien d'une marche industrielle, puisque pendant un mois il a travaillé en parfaite concordance avec l'aciérie Thomas, à laquelle il a fourni tout le ferro-manganèse nécessaire, soit 1.000 tonnes environ.

La mise en marche du four est très simple : on abaisse seulement l'électrode sur le ferro-manganèse chargé, sans qu'il soit nécessaire de laisser un pied de four, formé de fer ou de fonte fondue. Quant au service, il est assuré par un fondeur et son aide. Le four est placé sur la plate-forme des convertisseurs. Le ferro-manganèse fondu est introduit dans ces appareils au moyen de petites poches. On se sert, pour le basculement du four, de l'eau sous pression employée, dans toutes les aciéries Thomas, au renversement des convertisseurs (pl. XXVIII).

Les résultats obtenus donnent lieu aux conclusions suivantes :

1° La refusion du ferro-manganèse s'accomplit dans le four électrique sans pertes de métal par volatilisation. Cette condition indispensable de l'économie électrique du procédé est réalisée d'une façon complète, comme le montre l'expérience suivante : on préleva 10 échantillons sur un lot de ferro-manganèse solide, puis 37 échantillons sur le même lot, une fois fondu ; l'analyse moyenne des premiers donna 80,29 % de manganèse, celle des seconds 80,22 %. Le four fonctionne d'ailleurs sans produire aucune fumée brune ;

2° L'économie réalisée par l'emploi du ferro-manganèse à l'état liquide sur le ferro-manganèse solide est de 35 %, c'est-à-dire qu'on économise 35 % du ferro-manganèse qui devait être employé, dans les mêmes conditions, pour produire la même quantité d'acier. A cette économie s'en ajoutent deux autres : on peut refondre au four électrique le ferro-manganèse en petits morceaux provenant du concassage et du magasinage, qu'on ne peut employer directement dans les convertisseurs ou dans les poches qu'avec de grosses pertes ; d'autre part, l'addition du ferro-manganèse liquide permet de diminuer les pourcentages de manganèse de l'acier sans nuire à sa ductibilité ;

3° Les frais de refusion, par tonne de ferro-manganèse, sont de 25 francs, l'énergie étant comptée à 0,025 le kilowatt-heure. Sont compris dans ce chiffre l'énergie, les électrodes, la main-d'œuvre, la construction et les réparations du four. Ce prix se rapporte, non

UNIVERSITY OF ILLINOIS
URBANA

à une période d'essai, mais à une marche industrielle comprenant la mise en service du four, les arrêts pour réparations courantes et pour changement d'électrodes, le maintien du four en chauffage pendant les arrêts de l'aciérie Thomas.

Avec ce mode de fusion du ferro-manganèse, on obtient avec une bien plus grande certitude la qualité voulue d'acier, car on peut décrasser la scorie au besoin par épaississement à la chaux avant la coulée dans la poche ; comme le ferro liquide n'arrive pas en contact avec le laitier, la composition chimique qu'on désire obtenir pour le métal est réalisée d'une manière certaine. En outre, il est facile de doser plus exactement le ferro à rajouter et on n'a pas à compter avec des pertes. Enfin le ferro-manganèse se mélange entièrement au bain, et d'une manière plus homogène, facteur important lorsqu'on doit l'employer par grosses quantités. Il convient d'ajouter aussi qu'on n'a plus à craindre que l'alliage ne fonde pas en temps voulu ; la désoxydation est plus énergique et il ne peut y avoir de rephosphoration ; en effet, avec emploi de ferro-manganèse liquide, le phosphore contenu dans le laitier ne repasse pas dans le bain, phénomène qui se produit avec l'alliage à l'état solide. Tous ces avantages font de la fusion préalable du ferro-manganèse au four électrique un progrès indéniable, sans compter un gain de temps de plusieurs minutes par coulée.

Cette méthode de travail doit trouver dans les ateliers Martin les mêmes conditions favorables d'emploi.

§ IV. — FERRO-VANADIUM

Fabrication. — L'union directe des deux éléments, fer et vanadium, donne des alliages homogènes et purs, mais en raison du point de fusion élevé du vanadium, on est obligé de prendre des dispositions particulières. Les fours à résistances périphériques du type Girod (*fig.* 9, p. 11) conviennent bien à cette application et donnent un bon rendement : ils permettent de maintenir à l'état fondu du ferro-vanadium à 80 % et de le conserver à une température à peu près constante. L'alliage obtenu ne renferme que 0,5 % environ de carbone.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

La « Vanadium Alloys Co » de New-York, dont les usines sont à Newmire (Colorado), utilise la *carnotite*, minerai renfermant à la fois de l'uranium et du vanadium. Ce dernier métal est extrait à l'état de vanadate de fer. Dans ce but, on précipite l'acide vanadique après broyage du minerai, grillage chlorurant et lessivage par du sulfate ferreux. Le vanadate de fer, qui contient de 50 à 75 % d'acide vanadique V^2O^5, est ensuite réduit par le carbone dans un four électrique. Avec certaines précautions, on arrive à obtenir un ferro-vanadium ne contenant pas plus de 1 % de carbone. La société en question traite par jour environ 40 tonnes de carnotite renfermant de 2,5 à 6 % de vanadium métal.

L'affinage de la fonte de vanadium par l'oxyde de fer et l'acide vanadique donne de bons résultats, mais il est difficile, avec ce procédé, d'obtenir des alliages exempts de carbone. On peut préparer d'abord de la fonte de ferro-vanadium en chauffant au four électrique un mélange d'oxyde de fer, d'anhydrique vanadique et de charbon. L'alliage ainsi obtenu, qui renferme de 7 à 8 % de carbone, est affiné en le mettant en présence d'une nouvelle quantité d'acide vanadique qui brûle son carbone et n'en laisse dans l'alliage final que 1 % environ. On a les deux réactions suivantes :

$$3Fe^2O^3 + Va^2O^5 + 9C = 2(CVa,CFe^3) + 7CO^2.$$

et

$$(4CVa,CFe^3) + 2Va^2O^5 = (8Va,3Fe) + 5CO^2.$$

On peut réduire aussi l'acide vanadique par le carbone en présence de fer métallique; on obtient un alliage carburé ayant approximativement la formule ($C^2Va^3 + CFe^3 + Fe$) et qu'on affine comme précédemment.

On a mis également à profit l'action du tétrafluorure de vanadium sur le siliciure double de fer et de vanadium, d'après l'équation suivante :

$$2F^4Va^2 + Si(Va^2,Fe^2) = (6Va,2Fe) + 2SiF^4.$$

Parmi les procédés électrothermiques et électrolytiques combinés, il faut citer les suivants : électrolyse d'un mélange de trioxyde de vanadium et de fluorure de calcium, électrolyse du trifluorure de vanadium, électrolyse d'un mélange de sulfure alcalin ou alcalino-terreux et de fluorure double de fer et de vanadium.

FERRO-TITANE

1. Ferro-titane à 13,45 % de titane. Attaque à l'acide fluorhydrique. (Gross. : 70 diam.)

2. Alliage fer-azoture de titane, sans attaque. (Gross. : 110 diam.)

FERRO-ALUMINIUM

(Attaque par ClH dilué. — Gross. 75 diam.)

1. Alliage à 50 % Fe et 50 % Al.

2. Alliage à 65 % Fe et 35 % Al.

Ces procédés ne paraissent pas avoir été utilisés industriellement.

D'une façon générale, les méthodes électriques présentent l'inconvénient de ne pouvoir éviter complètement le carbure ; on sait du reste que le carbure de vanadium ne se dissout pas dans le bain d'acier et forme une scorie, très nuisible aux qualités du produit final. La méthode aluminothermique n'a pas cet inconvénient et paraît donner un alliage très pur ; on l'a combinée avec l'emploi du four électrique et, dans certaines conditions, on peut obtenir du ferro-vanadium ne contenant que 1 à 1,5 % de carbone. Il se produit la réaction suivante :

$$2Va^2O^5 + Fe + 7C + 2Al = (4Va,Fe) + Al^2O^3 + 7CO.$$

Le mélange d'acide vanadique et de charbon est d'abord introduit dans le four. Lorsque la réduction est arrivée à un certain point, on projette dans le bain de l'aluminium en poudre qui achève la réaction qui se produit au contact d'un bain de fer doux. Il est bon d'ajouter au lit de fusion un mélange de chaux et de fluorure de calcium qui donne une scorie plus fusible que l'alumine seule. On peut préparer ainsi du ferro-vanadium à 25 % de vanadium.

Utilisation. — Les ferro-vanadiums les plus employés sont ceux à 25 ou 30 % de vanadium. Nous donnons ci-dessous la composition de trois échantillons de ces alliages :

ÉLÉMENTS DE L'ALLIAGE	N° 1	N° 2	N° 3
Fer	71,00 %	73,00 %	50,00 %
Vanadium	27,47	25,65	49,50
Carbone	1,78	0,75	1,07
Silicium	0,44	0,44	0,09
Manganèse	Traces	0,044	0,07
Cuivre	»	»	0,10
Phosphore	0,067	0,067	0,009
Soufre	»	»	»

Le principal emploi de ces alliages est la préparation des aciers au vanadium. L'action du vanadium dans les moulages de fonte et d'acier se traduit d'abord par une augmentation de résistance aux efforts statiques ; cette influence se fait sentir dès 0,05 % de ce

métal ; on dépasse rarement 0,1 à 0,15 % dans le cas des fontes. Le vanadium agit, d'une part comme élément propre, d'autre part comme favorisant une répartition plus homogène du graphite ; la texture fine et serrée qu'on obtient alors correspond à une fonte excellente pour les cylindres de moteurs à gaz et à vapeur, les boîtes à valves, les bagues de piston et tous les moulages devant résister à des pressions de liquides ou de gaz. C'est pour cette raison que certaines compagnies de chemins de fer équipent leurs locomotives de cylindres en fonte au vanadium : ceux-ci ont une durée plus de deux fois plus longue que les cylindres en fonte ordinaire.

L'influence du vanadium se traduit aussi par une augmentation de résistance aux efforts répétés ou alternés, augmentation qui peut atteindre 50 %. On a utilisé cette propriété dans la confection des châssis de locomotives; la substitution d'acier au vanadium à l'acier ordinaire a permis d'abaisser les ruptures à moins de 6 sur 1.500 locomotives en observation. Mais il convient d'ajouter que ces aciers doivent être utilisés à l'état recuit, car sans ce traitement ils sont plus fragiles que les aciers ordinaires.

Les aciers au vanadium sont en outre très résistants à l'usure; aussi les emploie-t-on dans les pignons de commande des cylindres de laminoirs et dans les pignons d'automobiles où ils font trois plus d'usage que les aciers ordinaires au carbone; leur teneur en vanadium est de 0,18 à 0,20 %.

Comme aciers doubles, on emploie beaucoup ceux *au vanadium et au chrome*, notamment dans la construction des locomotives : essieux, boutons de manivelles, tiges de pistons, bielles motrices et d'accouplement, ressorts (machines et tenders), châssis, roues, bandages, etc. Les châssis sont simplement recuits ; les autres organes subissent un traitement thermique (trempe, etc.) qui augmente leur limite élastique de 40 à 50 %.

Certains aciers à ressort sont à base de vanadium, chrome et manganèse, notamment le suivant :

Vanadium	0,188 %
Chrome	1,044
Carbone	0,440
Manganèse	0,873

Il renferme en outre environ 0,2 % de silicium.

Les aciers *au vanadium et au nickel* renferment de 0,2 à 0,4 % de vanadium et de 2 à 6 % de nickel. Par la trempe, ils peuvent atteindre 157 kilogrammes de limite élastique. Comme ils sont peu fragiles, ils servent surtout pour la fabrication des pistons, des manivelles, des arbres. La présence du vanadium les rend très homogènes.

§ V. — FERRO-MOLYBDÈNE

Fabrication. — Les ferro-molybdènes comprennent un certain nombre d'alliages définis de fer et de molybdène dont les principaux sont Fe^2Mo, Fe^3Mo^2, FeMo, $FeMo^2$ et $FeMo^8$.

Au four électrique, il est facile de préparer du ferro-molybdène en traitant l'acide molybdique ou même le minerai de molybdène (*molybdénite*, MoS^2) par le charbon. La molybdénite fond peu à peu et dégage d'abondantes vapeurs de soufre, puis le métal isolé se sature de carbone et perd ses dernières portions de soufre. On obtient ainsi un alliage qui ne renferme plus de silicium et seulement de 0,02 à 0,05 % de soufre. Voici la composition d'un ferro-molybdène ainsi préparé :

Fer	2,1 %
Molybdène	91,3
Carbone	7,2

Vu sa richesse en carbone, cet alliage est donc plutôt une fonte de molybdène qu'un ferro-molybdène proprement dit.

La réduction de la molybdénite par le sesquioxyde de fer donne des alliages renfermant environ 5 à 7 % de fer. On a l'équation :

$$2MoS^2 + 2Fe^2O^3 = 4Fe,2Mo + 3SO^2 + S.$$

Le soufre n'est pas entièrement brûlé ; aussi souille-t-il toujours plus ou moins le ferro-molybdène obtenu dans ces conditions.

L'union directe du fer et du molybdède à une température élevée fournit des alliages très purs. Après fusion et refroidissement, on obtient des alliages d'aspect grisâtre, grenus, doués d'une grande dureté.

La réduction du molybdate de magnésium par le charbon, en présence de bauxite ferrugineuse, donne un alliage plus ou moins carburé et ne contenant pas de traces de silicium. La réaction a lieu d'après l'équation :

$$3MoO^4Mg + Al^2O^3 + 3Fe^2O^3 + 18C = 6Fe,3Mo + (Al^2O^3)^2Mg^3 + 18CO.$$

L'oxyde de fer de la bauxite est réduit par le charbon, et le fer ainsi libéré s'unit au molybdène également libéré du molybdate. Suivant la richesse des composés initiaux en fer et en molybdène, on obtient des alliages plus ou moins riches.

On peut aussi affiner la fonte de molybdène en présence de bioxyde de molybdène et de fer, d'après l'équation suivante :

$$4CMo^2 + 2MoO^2 + 5Fe = 5Fe,10MO + 4CO.$$

Comme électrodes, on utilise de la fonte ou du carbure de molybdène, le lit de fusion étant composé de fer et de bioxyde de molybdène.

Le traitement direct du bioxyde de molybdène par le charbon en présence du fer aboutit au même résultat :

$$2MoO^2 + 4C + Fe = Fe,2MO + 4CO.$$

Malheureusement, dans ce dernier cas, l'alliage est toujours carburé, tandis que l'affinage de la fonte ne laisse subsister qu'une minime quantité de carbone.

Le bioxyde nécessaire à cette opération s'obtient par le grillage de la molybdénite qu'on purifie ensuite.

Une tonne de molybdénite à 56 % de MoS^2 pur fournit environ 430 kilogrammes de bioxyde MoO^2. L'obtention d'une tonne de ferro-molybdène à 80 % d'après ce procédé nécessite les poids suivants de matières premières :

Bioxyde de molybdène.....	1.000	kilogrammes.
Battitures de fer.....	225	—
Charbon (coke).....	300	—
Electrodes de carbone.....	90	—

La dépense d'énergie électrique nécessaire à cette réaction est de 6.000 kilowatts-heure environ.

Signalons enfin la réduction du bioxyde de molybdène par le ferro-silicium qui donne un alliage assez pur. Comme scorifiant, on peut employer la chaux :

$$2MoO^2 + FeSi^2 + 2CaO = Fe,2MO + 2SiO^3Ca.$$

Pour la production d'une tonne de ferro-molybdène à 80 %, il faut environ 1.050 kilogrammes de bioxyde et 450 kilogrammes de ferro-silicium à 53 % Si. L'énergie dépensée est de 1.000 kilowatts-heure environ.

Utilisation. — Les ferro-molybdènes industriels comprennent deux types principaux : le ferro-molybdène *ordinaire* qui renferme environ 50 % de molybdène et 1 à 3 % de carbone (moins de 1 % C lorsqu'il est affiné), et le ferro-molybdène *riche* qui renferme de 80 à 85 % de molybdène. Nous donnons ci-dessous la composition de trois échantillons de ferro-molybdènes ordinaire, affiné et riche :

ÉLÉMENTS DE L'ALLIAGE	FERRO-MOLYBDÈNE ORDINAIRE	FERRO-MOLYBDÈNE AFFINÉ	FERRO-MOLYBDÈNE RICHE
Fer	45,50	47,50	13,00 %
Molybdène	52,30	52,00	84,80
Carbone	1,87	0,34	2,27
Silicium	0,17	0,09	0,11
Soufre	0,03	0,01	0,01
Phosphore	0,03	0,009	0,007

La principale utilisation actuelle du ferro-molybdène est la fabrication des aciers spéciaux, bien que ces derniers puissent être obtenus directement au four électrique à partir de la molybdénite et du minerai de fer (hématite). On les utilise comme *aciers à outils*, comme *aciers à aimants* (3,7 % Mo et 1,21 % C) et comme *aciers à grande résistance* (tôles de chaudières, canons, fusils). Pour la construction et les blindages, on se sert aussi d'aciers doubles au *nickel-molybdène* et d'aciers triples au *nickel-chrome-molybdène*, qui sont à la fois durs et résistants.

§ VI. — FERRO-TITANE

Fabrication. — Le ferro-titane est généralement obtenu par la réduction électrothermique des minerais de fer titanifères. Plusieurs sociétés électrométallurgiques réduisent au four électrique le *rutile*, TiO^2 ; le produit obtenu est ensuite affiné en présence d'oxyde comme pour la préparation du titane métallique (v. p. 164).

Dans le *procédé Rossi*, on fond au four électrique une certaine quantité d'aluminium et on ajoute de l'acide titanique qui est alors réduit avec une élévation notable de température. On élimine l'aluminium par une addition finale d'oxyde de fer. On obtient ainsi un alliage presque complètement exempt de carbone et pouvant renfermer de 10 à 80 % de titane.

Propriétés. — L'alliage à 10 % de titane est blanc d'argent. Sa densité est de 5,75 environ. Les ferro-titanes les plus employés en Europe renferment de 15 à 30 % de titane et de 1 à 2 % de carbone ; ils valent de 1 fr. 75 à 2 francs le kilogramme.

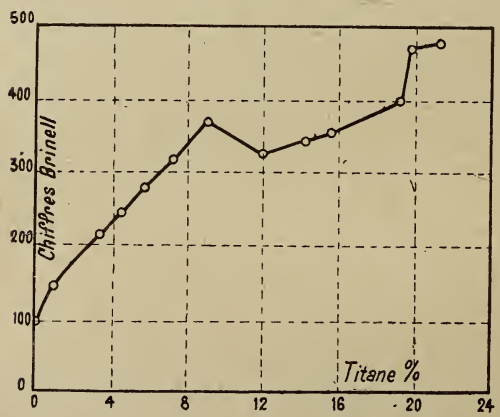


Fig. 201. — Variation de la dureté des alliages fer-titane.

La figure 201 représente la variation de la dureté des ferro-titanes industriels (chiffres Brinell) entre 0 et 24 % de titane.

L'expérience a montré que les alliages à plus de 20 % de titane donnent de mauvais résultats lorsqu'ils sont ajoutés à l'acier en fusion. Les titres 10 à 15 % conviennent au contraire très bien, car ils s'incorporent plus rapidement et d'une manière plus homogène, sans tendance à des concentrations locales.

Nous donnons ci-dessous la composition d'un ferro-titane provenant des usines électrométallurgiques d'Albertville :

	Brut.	Raffiné par l'oxygène.
Fer	43 %	42 %
Titane	52,00	56,17
Carbone	3,20	0,47
Aluminium	0,31	0,25
Magnésium	0,29	0,19
Silicium	1,21	0,87
Soufre	0,03	0,02
Phosphore	0,02	0,03

Utilisation. — *Aciers au titane.* — Le ferro-titane à 15 ou 20 % de titane sert dans la fabrication de la fonte et de l'acier coulé auxquels il communique une grande dureté superficielle. D'autre part, le titane étant un très bon absorbant d'azote, son addition à l'acier a pour effet de supprimer la majeure partie de ce gaz dissous dans le métal : l'azote est entraîné dans les laitiers sous forme d'azoture de titane. En outre, le titane étant très oxydable purifie le métal.

Depuis quelques années, on ajoute du ferro-titane à l'*acier à rails :* en même temps qu'il joue dans ce dernier le rôle d'épurant, il améliore sa résistance mécanique et évite surtout la désagrégation superficielle du rail dans la partie la plus exposée aux frottements. Dans les aciers de cémentation, le titane peut également faciliter l'obtention de la couche cémentée très dure. La fabrication des alliages à haute teneur en titane est assez pénible à réaliser à cause des difficultés de fusion et des pertes par oxydation.

Les recherches de L. Guillet ont montré que le titane augmente l'allongement et la limite élastique de l'acier; il aide à l'élimination du phosphore; une addition de titane à la fonte augmente sa résistance de 30 % environ, soit de 4 % en plus qu'une addition égale de nickel. L'introduction de titane dans l'acier Martin pour moulages, dans la proportion de 1 % de ferro-titane à 10 % environ de titane, contribue à diminuer les soufflures et empêche la fragilité.

On estime que la perte par fatigue des rails en acier Bessemer est 294 % plus grande que celle des rails en acier au titane. D'une

manière générale, ces derniers ont une durée, constatée, de 3 à 6 fois supérieure à ceux en qualité Bessemer ordinaire, alors que les frais supplémentaires de fabrication n'atteignent que 7 à 10 francs. Dans les fonderies, le ferro-titane ajouté à la fonte dans la proportion de 0,24 à 1 % augmente la puissance de trempe, propriété précieuse pour les moulages en coquille tels que : cylindres de laminoirs, roues de wagons, etc.

Le ferro-titane est avant tout un désazotant (v. pl. XXIX) et un désoxydant. En outre, il purifie le métal des particules de scories disséminées, révélées par l'examen micrographique.

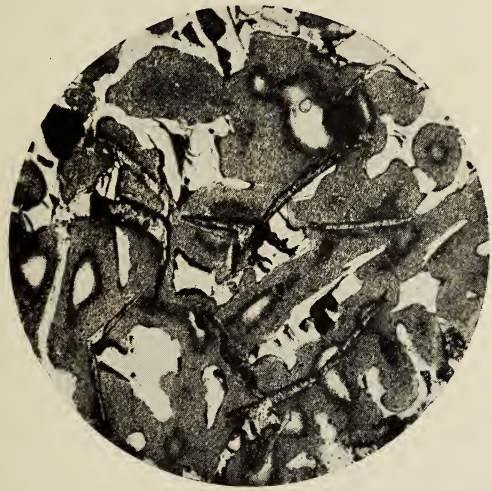
Lorsque l'acier est complètement achevé comme recarburation, désoxydation ordinaire, on le coule dans la poche, et, pendant la coulée, on fait les additions de ferro-titane peu à peu. L'azote forme alors avec le titane un azoture qui s'élimine dans la scorie ; quant au titane restant, il se combine avec le reliquat d'oxygène qui subsiste toujours et forme de l'oxyde titanique.

Ce dernier, disséminé dans la masse, se combine avec la chaux des particules de scorie et donne un titanate de chaux remontant à la surface. Le titane a une action très efficace sur les gaz de l'acier et évite la formation de soufflures. La ségrégation est retardée, et l'on obtient un acier très homogène.

Les qualités du métal sont notablement augmentées : résistance à la traction, limite d'élasticité, allongement, dureté, résistance à l'usure, aux chocs et à la torsion. Les meilleurs résultats s'obtiennent avec un ferro-titane contenant de 10 à 15 % de titane, parce que celui-ci entre rapidement en solution dans le métal. On jette de 0,3 à 2 % de ferro-titane à 12 % dans le jet de métal à sa sortie du four, et le métal est gardé environ dix minutes dans la poche avant d'être coulé en lingots. On n'a pas à craindre le refroidissement du métal, la réaction produite par le titane augmentant la température d'environ 50° C.

Le ferro-titane est ajouté à l'acier en fusion pendant la coulée dans la poche. Il n'est pas utile de le réduire en tout petits morceaux ni de le réchauffer. Il faut, toutefois, prendre la précaution qu'il ne vienne pas en contact avec les scories, car il serait englobé par ces dernières, ce qui l'empêcherait de fondre, et il serait ainsi perdu pour le métal.

ALLIAGES FER-SILICIUM-NICKEL



1. Ferro-silico-nickel (v. p. 147). Lamelles de graphite et plages blanches de silicure.

2. Fonte au silicium-nickel. Lamelles de graphite, plages blanches de siliciure de fer, cristaux de fer γ. (D'après L. Baraduc-Muller.)

Il est préférable de ne faire l'addition que lorsque la poche contient déjà 20 à 40 centimètres de métal en fusion, ou au fond pour les petites poches à main de moulage. Dans la fabrication au creuset, on ajoute le ferro, soit à froid dans le fond du creuset, soit juste avant la coulée, mais avec brassage.

Il faut attendre un peu avant de couler en lingots, afin que les épurations d'ordres chimique et physique aient le temps de s'effectuer. On ne doit pas, d'autre part, couler très chaud, car l'acier au titane coulé chaud crasse beaucoup.

Le ferro-titane doit toujours être introduit en dernier lieu, après mise au point de dureté du métal et les additions ordinaires de ferro-manganèse et ferro-silicium. Ces désoxydants employés couramment ne détruisent pas tout à fait, surtout vers la fin, la suroxydation. Le titane intervient alors comme élément finisseur, vu sa grande affinité pour l'oxygène.

Le tableau suivant donne les caractéristiques d'un acier au titane à teneur moyenne en ce dernier élément, par comparaison avec un acier ordinaire :

	Acier ordinaire.	Acier au titane.
Limite élastique	33kg,2	35kg,2
Charge de rupture	57	64 ,4
Allongement	15 %	19 ,2 %

L'homogénéité de l'acier au titane le fait recommander pour la fabrication des pièces ayant à supporter des trépidations et, en particulier, des pièces d'automobiles. Comme il n'est pas fragile, il peut être utilisé avec profit pour la fabrication des aiguilles de chemins de fer concurremment à certains aciers au manganèse.

Électrodes en ferro-titane. — Outre son emploi en métallurgie, le ferro-titane est utilisé pour la fabrication de certaines électrodes de lampes à arc. Une quantité relativement faible de titane mélangée au fer transforme en effet le spectre de ce métal et produit une lumière beaucoup plus intense et plus stable que celle donnée par chaque métal isolément. La proportion de titane est variable : on est simplement limité par la formation des scories qui, pour une proportion exagérée de titane, produiraient une couche fondue à la surface des électrodes et supprimeraient ainsi leur conductibilité.

§ VII. — FERRO-TUNGSTÈNE

Fabrication. — Les ferro-tungstènes sont formés d'un certain nombre d'alliages définis mélangés à des carbures de tungstène et à des carbures doubles de fer et de tungstène. Parmi les premiers, on connaît particulièrement $FeTu^2$, $FeTu^4$, Fe^3Tu^2, Fe^2Tu, Fe^3Tu ; parmi les carbures doubles, il faut citer surtout celui correspondant à la formule $2CFe^3 + 3CTu^2$.

Pour la préparation industrielle du ferro-tungstène au four électrique, on traite généralement directement le wolfram, TuO^4 (Mn, Fe), par le charbon. On emploie, comme lit de fusion, le mélange suivant :

Wolfram à 70 % TuO^3.....	100 kilogrammes.
Anthracite à 10 % de cendres....	250 —

On obtient dans ces conditions un ferro-tungstène renfermant environ 51 % de tungstène, 11,5 % de fer, de 3 à 9 % de manganèse et de 1,5 à 4 % de carbone.

Pour l'obtention d'un alliage plus pur, on peut utiliser la réaction qui se produit lorsqu'on met en présence, à haute température, le minerai et le ferro-tungstène carburé ; l'opération consiste donc en un affinage de cet alliage. Pratiquement on place dans le four le ferro-tungstène carburé en morceaux et on l'entoure d'une certaine épaisseur de minerai. Le carbone de l'alliage est peu à peu brûlé par l'oxygène de l'acide tungstique provenant du minerai, tandis que le tungstène libéré aussi du minerai augmente le pourcentage de l'alliage en ce métal. Voici la composition d'un ferro-tungstène riche ainsi obtenu :

Fer.....	12,00 %
Tungstène.....	87,40
Carbone.....	0,38

Cet alliage renferme en outre 0,13 % de silicium et 0,02 % de soufre et phosphore.

On arrive aussi à de bons résultats en affinant la fonte, c'est-à-

dire le carbure de tungstène, par l'oxyde de fer. On a la réaction suivante .

$$3CTu^2 + Fe^2O^3 = 2Fe,6Tu + 3CO.$$

La décarburation de la fonte de tungstène, effectuée dans ces conditions, donne des ferro-tungstènes à 0,50 % de carbone seulement et renfermant environ 80 % de tungstène.

On peut substituer à l'oxyde de fer un mélange de ce composé et de fer métallique ; l'alliage ne renferme plus alors que 0,15 à 0,20 % de carbone.

Pour l'obtention d'alliages très purs et à très haute teneur (80 à 86 % Tu), on se contente parfois de fondre au four électrique le mélange des deux métaux, par exemple de la poudre de tungstène et des scraps d'acier peu carburé. Ce procédé est malheureusement très coûteux comparativement à l'emploi direct du tungstène pur ; il faut ajouter cependant qu'à certaines époques les métallurgistes ont offert des prix plus élevés pour le ferro à 75 ou 80 % de tungstène que pour le métal pur en poudre ; cette préférence provient du fait qu'en métallurgie on subit sur le tungstène pulvérulent une certaine perte par l'envolement des poussières quand on l'ajoute à la charge, tandis que le tungstène de l'alliage riche profite entièrement.

Utilisation. — La plus grande partie des ferro-tungstènes sert actuellement pour la fabrication des *aciers durs* et *extra-durs* employés pour le travail des métaux et aciers ordinaires. Le tungstène communique en effet aux aciers dans lesquels on l'incorpore une résistance mécanique très élevée et une grande dureté. On ne fabrique guère de ferro-tungstène à plus de 85 % de tungstène, les alliages à forte teneur étant difficilement fusibles ; pour la fabrication des aciers spéciaux, on ne peut les ajouter directement dans la poche de coulée, comme cela se pratique avec la plupart des autres ferro-alliages.

Les ferros renfermant de 60 à 70 % de tungstène fondent assez facilement et s'oxydent peu grâce à un pourcentage de carbone assez élevé, soit 2 à 3 %. Le carbone n'est du reste pas toujours un grand inconvénient : pour la fabrication des aciers perlitiques

à faible ou moyenne teneur en tungstène en particulier, on peut employer ceux qui en renferment 3 %, ces ferros étant à base de carbure CTu^2. Il n'en est pas de même de ceux utilisés pour la fabrication des aciers rapides, qui renferment jusqu'à 15 et même 25 % de tungstène.

Pour la fabrication des *aciers à outils* et des *aciers à ressorts*, on utilise des ferro-tungstènes ayant en moyenne la composition suivante :.

Fer	33 %
Tungstène	65
Carbone	1,5

Ils se dissolvent aisément dans les bains d'acier qu'ils permettent d'obtenir très homogènes. Les aciers pour outils contiennent environ 2,50 % de tungstène et 1 % de carbone. Les aciers à ressorts contiennent 0,6 % de tungstène, 0,3 % de silicium, 0,20 % de manganèse et environ 0,45 % de carbone; trempés et recuits, ils possèdent une limite élastique remarquable.

Les aciers utilisés pour la préparation des *aimants permanents* ont généralement l'une des deux compositions suivantes :

	a	*b*
Tungstène	7 à 8 %	4 à 6 %
Carbone	1 à 1,2	0,6 à 0,7

Comme aciers doubles, on utilise ceux au tungstène et au manganèse pour la fabrication de certains outils et notamment ceux de Böhler. L'acier à aimant d'Allevard renferme aussi une forte proportion de manganèse :

	Acier à outils.	Acier à aimants.
Tungstène	7,7 %	6,22 %
Manganèse	2	6,29
Carbone	2	0,42

Les aciers au tungstène et au chrome sont surtout employés comme *aciers à coupe rapide;* ils peuvent contenir de 7 à 16 % de tungstène, de 2 à 8 % de chrome, parfois 1 % de molybdène, et 0,2 % environ de silicium et de manganèse. Ils sont doués d'une

puissance de coupe considérable qu'on augmente encore par la trempe.

L'acier au tungstène et au nickel est employé pour les *blindages*, notamment le suivant :

Tungstène	2,5 %
Nickel	4
Carbone	0,3

Cémenté sur une de ses faces, cet acier donne par simple refroidissement et sans trempe une surface présentant la dureté du verre.

Ce même acier, moins fragile que celui au nickel-chrome, peut résister sans se fendre à des coups répétés frappant au même endroit. Aussi le premier est-il abandonné pour l'acier au nickel-tungstène ; les usines Krupp, d'Essen, le fabriquent en grandes quantités pour l'amirauté allemande. On l'emploie aussi pour la fabrication des *canons;* les gaz de la poudre le corrodent en effet difficilement, ce qui prolonge la vie des canons.

§ VIII. — FERRO-ALUMINIUM

Fabrication. — Les premiers alliages industriels de fer et d'aluminium sont dus aux frères Cowles, qui les obtinrent par réduction électrothermique de l'alumine par le carbone en présence du fer. On charge le four avec une certaine quantité de fer, puis on abaisse l'anode et on fait passer le courant. La fusion du métal se produit rapidement ; on peut introduire ensuite alternativement de petites charges de fer et d'alumine jusqu'à ce que le creuset soit rempli. On obtient ainsi des ferro-aluminiums de composition variable (pl. XXX).

Actuellement, les alliages de fer et d'aluminium sont employés en métallurgie concurremment à l'aluminium qu'on leur préfère généralement. Ils se préparent au four électrique, soit par addition d'aluminium dans un bain de fer fondu, soit par la réduction de l'alumine en présence de fer. Cette réduction s'effectue aisément et convenablement : non seulement le fer est assez fixe pour ne

pas se volatiliser à la température nécessaire, mais il absorbe les vapeurs d'aluminium, et empêche ainsi ce métal de passer à l'état de carbure. On obtient par ce procédé des alliages renfermant 10 % d'aluminium; c'est du reste cet alliage qui est le plus employé bien qu'on en prépare aussi à 20 % d'aluminium. On connaît les combinaisons définies Fe^3Al^2, $FeAl^2$, $FeAl^3$ et Fe^2Al^3.

Dès que la proportion d'aluminium atteint 6 % environ, l'alliage devient fragile ; à 7 %, sa structure est cristalline. Jusqu'à 20 % d'aluminium, les alliages sont magnétiques, mais non au-dessus de ce pourcentage. C'est pourquoi on fabrique, depuis quelques années, des aciers renfermant des quantités assez importantes d'aluminium et qui trouvent des débouchés dans les constructions électriques (tôles de dynamos), en raison de leur faible hystérésis magnétique.

Utilisation. — La présence de l'aluminium en petite quantité supprime les *soufflures* de l'acier. Ces dernières sont dues au dégagement partiel, au moment où le métal se refroidit, des gaz absorbés pendant la fusion ; or, on sait en effet que l'aluminium possède la propriété de réagir chimiquement ou de se combiner avec la plupart de ces gaz.

Les fonderies de fer et d'acier qui emploient dans ce but l'aluminium sous forme de ferro-aluminium utilisent celui à 90 % de fer et 10 % d'aluminium. Cet alliage, très cassant, peut être ainsi utilisé facilement avec la quantité nécessaire, au moment même de la coulée.

L'aluminium semble avoir peu d'influence sur les propriétés mécaniques des aciers tant que son pourcentage ne dépasse pas 3 %. A 3 % d'aluminium, il y a une diminution sensible dans les allongements et la striction. A 5 %, on note une légère augmentation dans la charge de rupture. A 7 %, les aciers sont fragiles. L'acier à 15 % d'aluminium, qui présente une microstructure spéciale, possède une charge de rupture élevée.

D'après L. Guillet, dans les aciers à l'aluminium ce dernier entre en solution dans le fer et cette solution empêche la perlite de se développer, la forçant à prendre une forme granulaire ; quand la teneur en aluminium est assez élevée, la perlite ne peut plus se

former du tout et on a alors de la cémentite. Il ne se produit pas de graphite, comme on pourrait le croire d'après la constatation faite que l'aluminium précipite le carbone dans les fontes sous cette forme.

§ IX. — FERRO-NICKEL

Fabrication. — Par réduction directe de la *garniérite* au four électrique, on obtient un alliage plus ou moins complexe de fer-nickel-silicium, mais non du ferro-nickel pur. Cependant le silicium peut être réduit à un faible pourcentage par des traitements appropriés. Voici en effet la composition d'un alliage obtenu par réduction électrothermique d'un minerai calédonien :

Fer	51,34 %
Nickel	40,86
Silicium	4,33
Carbone	1,15
Divers (aluminium, etc)	2,36

La scorie ne renfermait que 0,21 % de nickel. La composition du minerai était la suivante :

Oxyde de nickel	9,52 %
Oxyde ferrique	16,71
Silice	32,72
Alumine	2,90
Magnésie	23,61
Eau de constitution	14,05
Divers	0,72

D'autre part, on a créé récemment en Nouvelle-Calédonie une usine électrométallurgique pour le traitement de la garniérite sur le gisement même; les essais préparatoires ont permis d'obtenir un ferro-nickel ne contenant que 4 % de silicium.

Le ferro-nickel de Froges, en lingots, fabriqué au four électrique en partant aussi de la garniérite, renferme 40 % de nickel, 2 % de carbone et moins de 2 % de silicium.

En partant d'un minerai contenant 8,33 % d'oxyde de nickel,

Stephan a obtenu des alliages ayant la composition moyenne suivante :

Fer	51,65 %
Nickel	41,50
Silicium	4,30
Carbone	1,34
Aluminium	0,80
Soufre	0,04

Le four employé avait une puissance de 220 kilowatts; il traitait 3 tonnes de minerai par 24 heures. L'auteur conclut de ses essais que, sur une échelle commerciale, la consommation d'énergie électrique peut être facilement réduite à 1.200 kilowatts-heure par tonne de minerai et que la fusion électrothermique est certainement économique dans les pays de houille blanche renfermant des minerais de nickel (Nouvelle-Calédonie, Canada).

Donnons également les résultats obtenus en partant d'un minerai ayant la composition suivante :

Silice	34 %
Oxyde de nickel	26,4
Oxyde de fer	20,29
Humidité	12,93

On a pris 6.000 kilogrammes de ce minerai auxquels on a ajouté 1.650 kilogrammes d'anthracite et 1.600 kilogrammes de chaux. On a obtenu 1.250 kilogrammes de ferro-nickel renfermant :

Fer	25,50 %
Nickel	64,20
Silicium	7,85
Phosphore	0,02
Carbone	1,22

C'est un alliage riche en nickel, malgré une assez forte proportion de silicium.

Propriétés et utilisation. — La courbe de fusion des ferro-nickels est continue depuis le point de fusion du fer (1.502°) jusqu'à celui du nickel (1.451°), avec un minimum à 1.435° pour 70 % envi-

ron de nickel. Ce minimum coïncide avec le maximum, à 618°, de la courbe de transformation réversible des alliages fer-nickel, qui a lieu aussi à 70 % de nickel. Cela indiquerait la présence probable d'un constituant $FeNi^2$.

Ces alliages présentent une résistivité électrique très élevée, qui peut atteindre huit fois celle du fer (Bortevin, Burgess et Asten). Elle paraît être maximum vers 30 à 35 % de nickel (*fig.* 202) ; elle

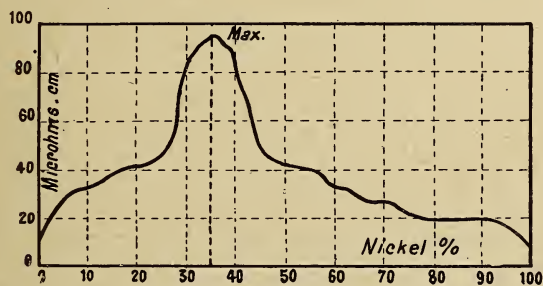


Fig. 202. — Variation de la résistivité des alliages fer-nickel.

présente une montée très rapide entre 10 et 35 % Ni et diminue aussi très rapidement ensuite; de là l'emploi des fils d'acier au nickel dans la fabrication des rhéostats. On emploie notamment le type suivant :

Nickel	0,7 à 0,9 %
Carbone	25 %

Les aciers au nickel ont, en outre, de nombreuses applications. L'*invar* de M. Guillaume contient 36 % de nickel et 0,2 % environ de carbone; son nom lui vient de son très faible coefficient de dilatation (invariable); on l'emploie en chronométrie, en géodésie, pour la construction des appareils de précision et pour l'établissement des transmissions indéréglables, notamment la commande des signaux avancés des grandes gares. Le *platinite*, ainsi nommé parce qu'on le substitue au platine pour établir les connexions à travers le verre dans les lampes électriques, a un coefficient de dilatation égal à celui du verre; il renferme 46 % de nickel et 0,15 % environ de carbone. L'acier renfermant 30 à 32 % de nickel et 0,25 % de carbone est surtout employé pour la fabrication des

soupapes d'automobiles et des tubes sans soudure ; il résiste bien à l'oxydation. Pour les constructions mécaniques (arbres, tiges de pistons, fusées, essieux), on emploie des aciers à faible teneur en nickel, notamment le suivant :

Nickel	5 à 6 %
Carbone	0,2 à 0,4

Il permet d'obtenir, par simple cémentation, les mêmes résultats que par cémentation suivie de trempe.

L'acier à 2 ou 3 % de nickel et 0,05 à 0,15 % de carbone est utilisé pour les tubes sans soudure, et les pièces cémentées-trempées. Sa résistance à la rupture est de 40 à 45 kilogrammes, sa limite élastique de 26 à 30 kilogrammes et son allongement de 30 à 34 %; ces chiffres s'appliquent à l'alliage recuit. Le *métal à canons* renferme de 1 à 2,5 % de nickel et de 0,3 à 0,45 % de carbone ; il est très employé dans la construction, notamment pour la fabrication des tôles, rivets, pièces embouties, pièces de forge, des arbres coudés, des arbres de machines et de transmission. Certains aciers au nickel sont utilisés aussi dans la construction des aubes de turbines à vapeur, des tôles de chaudières et des roues. Les aciers doubles au *nickel-chrome* servent pour la fabrication des pièces très dures et résistantes : projectiles, blindages (p. 403).

§ X. — FERRO-ALLIAGES DIVERS

Ferro-tantale. — Cet alliage n'a été que peu étudié jusqu'ici, bien que sa fabrication ait été tentée de divers côtés. Le ferro-tantale contenant entre 5 et 10 % de tantale est doué d'une grande dureté tout en étant cependant ductile. Le tantale agirait ainsi sur le fer de la même manière que le vanadium.

D'après Nicolardot, qui a effectué des recherches sur le rôle du tantale dans la métallurgie du fer et de l'acier, on peut obtenir avec ce métal des aciers à la fois durs et ductiles, à la condition de n'incorporer ce métal qu'aux aciers doux ou même très doux. On évite ainsi l'action fâcheuse d'un excès de carbone qui entraîne la formation de carbures durs et cassants.

Il convient de faire remarquer que la présence presque constante du colombium à côté du tantale, dans les minerais de ce dernier métal, et la difficulté pratique de les séparer complètement, ne sont pas un obstacle à la fabrication des ferro-tantales industriels. En effet, le colombium et le fer peuvent s'allier en toutes proportions en donnant un alliage plus dur que le ferro-tantale, mais d'une ductilité moindre. En incorporant dans de l'acier doux un alliage contenant du tantale et un peu de colombium, on obtient un acier très dur et suffisamment ductile qui pourrait trouver des applications intéressantes dans la construction des cuirassés.

Les ferro-tantales à teneur variée en colombium sont fabriqués industriellement par Girod, à Ugine (Savoie); on utilise des fours électriques en raison de la haute température de fusion des composants de l'alliage.

Dans ces dernières années, la fabrication des *aciers au tantale* a été réalisée dans plusieurs usines, principalement en France et en Allemagne. Or, il résulterait des essais de L. Guillet, qui a étudié des aciers renfermant de 0,09 à 1,05 % de tantale, que ceux peu carburés ne présentent aucune propriété capable de les différencier au point de vue de leurs qualités, non seulement des autres aciers spéciaux, mais même des aciers au carbone ordinaires, exception faite de leur dureté.

Ferro-uranium. — Cet alliage a été très peu utilisé jusqu'ici en raison du prix élevé de l'uranium. Cependant la maison Krupp, d'Essen, l'a essayé pour la fabrication des aciers de blindage; la marine française l'a aussi utilisé, en petite quantité, pour certaines applications spéciales. Sa principale qualité, dans les alliages qu'il forme avec l'acier, serait de communiquer à celui-ci une grande dureté en élevant en même temps la température de revenu.

Ferro-cérium. — Cet alliage, encore désigné improprement sous les noms de *fonte de cérium* et de *métal Auer*, est utilisé comme matière pyrophorique, notamment pour la fabrication des briquets. On l'obtient par union directe des deux éléments dans un four électrique à creuset de graphite. Une couche protectrice de sel marin fondu évite l'action de l'oxygène de l'air. C'est à tra-

vers ce sel fondu qu'on introduit successivement dans le creuset le fer à l'état de limaille et le cérium brut en fragments. L'alliage se forme rapidement et, porté au rouge vif, devient suffisamment fluide pour pouvoir être coulé dans un moule. Une fois débarrassé de la scorie saline qui le recouvre, il se laisse aisément découper à la scie en menus fragments. Un kilogramme de ferro-cérium donne de 3.500 à 5.000 morceaux ou *pierres*.

Cet alliage comtient environ 70 % de cérium et 30 % de fer; il est dur, noirâtre, a une densité également à 7. Le frottement d'une molette de carborundum ou d'acier en laisse échapper des gerbes d'étincelles très chaudes.

Certains alliages de ferro-cérium, au lieu d'être employés bruts, sont légèrement calcinés après fabrication. Il se forme des sous-oxydes et azotures de grande capacité pyrophorique, et la température d'inflammation se trouve abaissée; l'étincelle prend ainsi naissance plus facilement, soit à 130° au lieu de 200° environ. Ces alliages sont obtenus d'une façon un peu différente que le précédent, quoique renfermant les mêmes pourcentages de fer et de cérium. Les deux métaux sont d'abord pulvérisés, puis agglomérés sous une forte pression à la température du rouge vif. L'oxydation est réalisée par une chauffe dans un courant d'air. L'alliage ainsi préparé est utilisé sous forme de pierres ou à l'état de pâte pour enduire les allumeurs; dans ce dernier cas, il doit être d'abord pulvérisé.

Ferro-bore. — Moissan a obtenu du ferro-bore assez riche en carbone en fondant au four électrique, dans un creuset de charbon brasqué avec du bore, du fer en morceaux. Si la température atteint une certaine limite, il se forme en même temps du borure de carbone. Par des lavages successifs à l'acide chlorhydrique étendu, à l'alcool et à l'éther, on peut isoler des cristaux de formule FeBo. Ce composé a une densité de 7,18 à la température ordinaire; il ne s'altère pas dans l'air sec ou l'oxygène, mais l'air humide l'attaque superficiellement. Il brûle avec éclat dans l'oxygène. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus et froids ne l'attaquent pas, mais agissent à chaud. C'est l'acide nitrique qui est son meilleur dissolvant; l'eau régale agit de même.

Le ferro-bore industriel est généralement préparé en partant du borate de chaux qu'on réduit par le charbon au four électrique, d'après la formule suivante :

$$Ca^2B^6O^{11} + 11C = B^6Ca^2 + 11CO.$$

Le borure de calcium obtenu dans ces conditions est ensuite mis en présence de sulfure de fer et l'on a la réaction ci-dessous :

$$B^6Ca^2 + SFe = Fe^2B^6 + 2SCa.$$

En pratique, un excès de carbone et de sulfure de fer est nécessaire, ce dernier corps étant difficilement soluble dans le borure de calcium. Aussi, après la fusion, la masse se sépare en deux lits; le bore s'empare du fer et partiellement du soufre. On peut le purifier ensuite par une nouvelle fusion avec du borate de chaux. Ce dernier est généralement employé à l'état de *colemanite* (borate hydraté de calcium) qui existe à l'état naturel.

Nous donnons ci-après l'analyse d'un échantillon de ferro-bore provenant des usines électrométallurgiques d'Albertville :

Fer	64,70
Bore	32,10
Carbone	2,85
Soufre	0,03
Phosphore	0,005
Divers	0,32

La société « la Néo-Métallurgie » prépare aussi du ferro-bore à 14 % de bore.

Les *aciers au bore* n'ont été que peu étudiés jusqu'ici. On sait cependant que le bore augmente la résistance à la traction et diminue la facilité de trempe. En quantité assez importante, il précipite le carbone comme le fait le silicium.

Ferro-phosphore. — On peut obtenir facilement du ferro-phosphore en réduisant à la température de l'arc électrique le phosphate de chaux par l'action simultanée du carbone et du fer, en présence d'un troisième agent capable de scorifier l'oxyde de

calcium à la température de réaction. Si ce troisième agent est constitué par de la silice, par exemple, la réaction se passe d'après l'équation suivante :

$$P^2O^8Ca^3 + 4Fe + 5C + 3SiO^2 = 2PFe^2 + 3SiO^3Ca + 5CO.$$

En remplaçant la silice par de l'alumine, on arriverait à des résultats comparables. De même, on peut substituer au fer métallique l'oxyde de ce métal en augmentant en proportion convenable celle du carbone réducteur.

La densité de courant la plus convenable correspond à une dépense de 70 à 80 watts par centimètre carré de section droite de l'électrode mobile et à un voltage variant de 25 à 30 volts par foyer, plusieurs foyers pouvant être avantageusement réunis dans le même creuset.

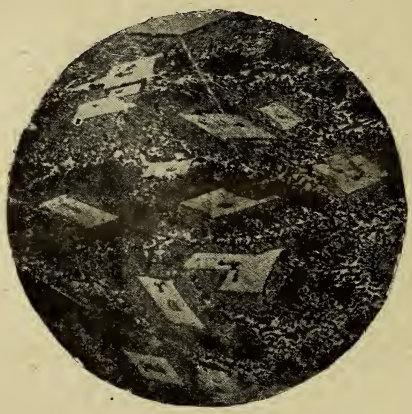


Fig. 203. — Ferro-phosphore à 22 % P, montrant des cristaux très nets de Fe^3P entourés d'eutectique (d'après L. Guillet). Attaque à l'acide chlorhydrique étendu. — Gross. : 200 diam.

Comme, en raison des impuretés des matières premières, il peut se produire des réactions accessoires et qu'une faible proportion de phosphore peut être mise en liberté, on cherche autant que possible à éviter l'action toxique des fumées d'anhydride phosphorique en opérant dans un four complètement fermé et communiquant avec une chambre de condensation. On peut de même déposer, dans le canal de communication, de la tournure de fer qui forme avec le phosphore accidentellement vaporisé un phosphure de fer qu'il est facile de faire rentrer dans une opération ultérieure.

La production d'une tonne de ferro-phosphore à 20 ou 22 % exige pratiquement les proportions suivantes des divers éléments entrant en jeu dans la préparation :

Phosphate de calcium à 70 % P^2O^5	1.800 kilogr.
Silice	900 —
Minerai de fer	400 —
Coke	660 —

La dépense d'énergie électrique nécessaire à cette fabrication est de 6.400 k. w. et le poids des électrodes brûlé de 80 kg.

Ferro-alliages complexes. — On fabrique au four électrique un certain nombre de ferros renfermant plus ou moins d'éléments additionnels et qui s'emploient surtout en métallurgie concurremment aux alliages binaires. Nous signalerons notamment le *ferro-silico-aluminium*, le *ferro-silico-nickel* (pl. XXXI), le *ferro-silico-manganèse* (silico-spiegel), les *ferro-silico-chrome* et *ferro-silico-tungstène*, le *ferro-silico-calcium-aluminium*, etc.

La micrographie 1 de la pl. XXXI représente d'après L. Baraduc-Muller, un *ferro-silico-nickel* de composition :

Fer	4,90 %
Silicium	7,07
Nickel	85,00
Carbone	0,55

On y voit des lamelles de graphite et des plaques blanches de siliciure de nickel avec une solution solide très fine. L'attaque a été faite par de l'eau régale et du perchlorure de fer alcoolique, le lavage avec du fluorure d'ammonium chaud.

La micrographie 2 de la même planche concerne une fonte au silicium-nickel ayant la composition suivante :

Fer	84,30 %
Silicium	4,27
Nickel	9,90
Carbone	0,88

On y voit aussi des lamelles noires de graphite, des plages blanches de siliciure de fer et d'eutectique phosphoreux; il renferme en outre des cristaux de fer γ formés sous l'influence d'un excès de nickel. L'attaque a été conduite comme précédemment.

CHAPITRE IX

CARBORUNDUM ET PRODUITS DÉRIVÉS

Siliciure de carbone. — Ce composé, qui répond à la formule SiC, est remarquable par sa grande dureté, égale à 9,5, et qui le place entre le diamant et le corindon. Il forme la majeure partie de l'abrasif industriel appelé *carborundum* [1].

Le siliciure de carbone peut être obtenu dans un grand état de pureté par plusieurs procédés :

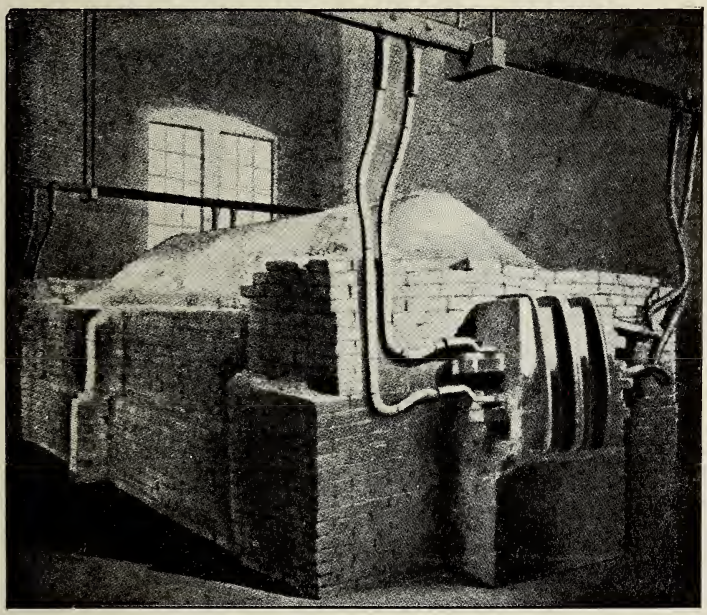
Si l'on chauffe, par exemple, à l'aide de l'arc électrique, un mélange de 12 parties de carbone et de 28 de silicium, on obtient des cristaux d'apparence jaunâtre, mais parfois complètement transparents ou bleus de saphir.

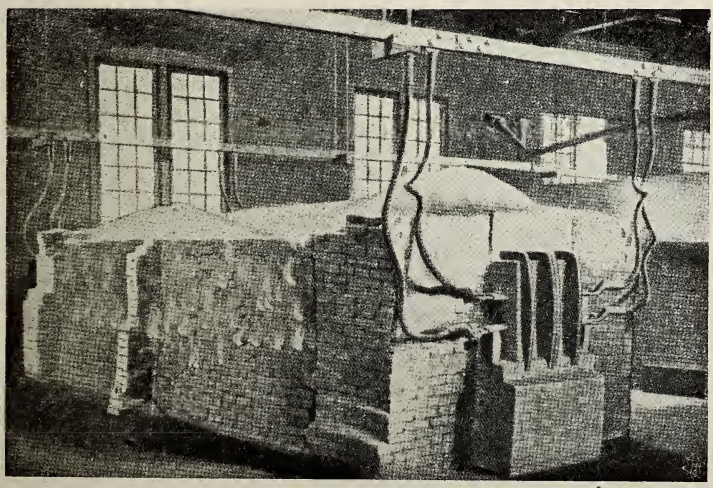
On peut encore obtenir ces cristaux en chauffant dans le four électrique du siliciure de fer en présence d'un excès de silicium ; après l'expérience, on attaque la masse fondue par de l'eau régale pour faire disparaître toute trace de fer et, après différents traitements et lavages aux acides, on obtient de très beaux cristaux de siliciure de carbone.

La réduction de la silice par le charbon dans le four électrique donne également des cristaux par refroidissement : la température de ces derniers ne dépend que de la pureté des matières employées.

Enfin, un quatrième procédé consiste à faire réagir la vapeur de carbone sur celle de silicium. Les cristaux obtenus sont peu colorés, très durs et cassants.

[1] Ainsi nommé parce que sa dureté, comme celle du siliciure de carbone, est intermédiaire entre celle du diamant (*carbone*) et celle du rubis (*corindon*).





Fours à carborundum au commencement et à la fin d'une opération.

Les cristaux préparés par l'une quelconque de ces méthodes ont une densité égale à 3,12; leur forme est celle de l'hexagone régulier; ils résistent à la plupart des réactifs et ne sont guère attaqués avec violence que par le chromate de plomb et la potasse. Cette dernière, à l'état fondu, le désagrège et finit par le dissoudre complètement après une heure de chauffe au rouge sombre; il se forme du carbonate et du silicate de potassium.

Carborundum : préparation industrielle. — Le carborundum est obtenu industriellement à l'aide d'un mélange de sable, charbon, sel marin et sciure de bois. Le sel marin facilite la réduction du sable quartzeux et la sciure de bois rend le mélange plus poreux, facilitant ainsi le dégagement des vapeurs. Pour une charge de 500 kilogrammes, on emploie les poids suivants de matières premières :

Sable quartzeux	260 kilogr.
Houille anthraciteuse ou coke pulvérisé	178
Sciure de bois	53
Sel marin	9
	500

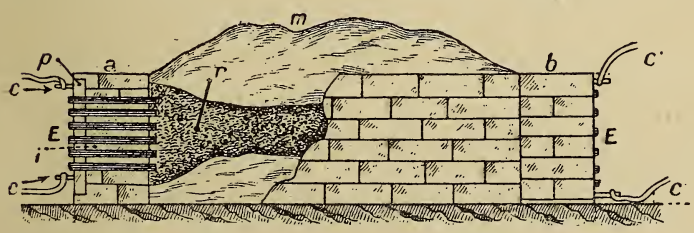


Fig. 204. — Coupe schématique longitudinale d'un four à carborundum au moment de la mise en marche.

L'appareil qui sert à cette préparation est un four à résistance (*fig.* 204 et pl. XXXII); il se compose d'un parallélipipède ayant environ 6 mètres de longueur, $1^m,75$ de largeur et $1^m,50$ de hauteur. Les petits côtés *a* et *b* du four sont construits une fois pour toutes et composés de briques réfractaires formant une épaisseur de 60 centimètres. Au centre de chacun de ces deux murs est disposée une plaque de fer *p* percée de 60 ouvertures environ, dans lesquelles

passent les électrodes E ayant 75 centimètres de longueur et 75 millimètres de côté. L'intervalle *i* compris entre toutes ces tiges est rempli de graphite fortement tassé, de façon que le tout forme une masse à laquelle on amène le courant par des câbles *c*, *c'* de grande section et réunis à la plaque de fer.

Les autres côtés du four sont également construits en briques réfractaires; après chaque opération on les démolit, car pendant la fabrication, il s'est formé des incrustations à leur surface intérieure; elles doivent donc être désunies et nettoyées avant de servir à une nouvelle opération, les incrustations produisant une dérivation du courant en raison de leur conductibilité.

Pour mettre l'appareil en marche, on commence par le remplir aux quatre cinquièmes avec le mélange indiqué plus haut, en ayant bien soin de réserver, au moyen de plaques de tôle, une rigole *r* entre les deux électrodes; dans cette rigole, on place environ 400 kilogrammes de coke granulé et l'on achève de remplir le four avec le mélange à traiter ; la partie centrale *m* est haussée en forme de dos d'âne, de telle façon que la hauteur définitive soit, au centre, de $2^m,40$ environ.

Le coke constitue ainsi une âme semi-conductrice de $4^m,2$ de longueur sur 55 centimètres de diamètre. Il est formé d'un mélange à poids égaux de coke neuf et de vieux coke, ce dernier provenant d'une opération précédente. Ce mélange a pour but de diminuer la conductibilité du coke graphitique qui empêcherait, au moment de la mise en marche, de produire la quantité de chaleur nécessaire à la réaction. Par la chauffe, en effet, le coke perd la majeure partie des impuretés (cendres siliceuses, alumineuses, calcaires) qui contribuent à augmenter sa résistance électrique. En l'additionnant de coke neuf non débarrassé de ces matières, on obtient alors un noyau semi-conducteur, c'est-à-dire suffisant pour laisser passer le courant et, d'un autre côté, assez résistant pour produire l'effet calorifique nécessaire à la réaction. Une fois l'opération bien en train, sa conductibilité peut augmenter sans inconvénient jusqu'à prendre une valeur fixe qui permet alors de supprimer le réglage du courant dans le four.

Les fours absorbent chacun environ 1.000 chevaux; ils sont en nombre variable, et chaque opération dure 36 heures. Aux usines

de Niagara Falls (États-Unis), le courant arrive sous la tension de 2.200 volts; un transformateur le ramène à 85 volts, et un régulateur permet de faire osciller la tension entre 75 et 200 volts. La résistance est très grande au début; mais au fur et à mesure que le coke s'échauffe, elle diminue et on la règle jusqu'à ce qu'on obtienne une marche assez constante. Lorsque le charbon servant à la confection de l'âme a servi plusieurs fois, l'opération s'effectue plus rapidement, car le coke s'est alors transformé peu à peu en graphite.

Dès que le four commence à chauffer, on voit se dégager de l'oxyde de carbone par toutes les fissures et ce gaz vient brûler au contact de l'air; il a pris naissance dans la réduction de la silice par le charbon d'après la réaction :

$$SiO^2 + 2C = Si + 2CO\nearrow$$

tandis que le carborundum se forme presque au même instant d'après la suivante :

$$Si + C = SiC.$$

Quand une opération est terminée, on détache les câbles conducteurs de la plaque de fer et l'on met aussitôt en marche le four suivant, pendant qu'on laisse refroidir celui qui vient de fonctionner. On démolit alors ce dernier, on enlève les matières n'ayant pas servi, puis la couche de carborundum amorphe et enfin celle de carborundum cristallisé; le coke constituant l'âme a changé d'aspect et s'est partiellement transformé en graphite.

Une coupe faite à travers le four avant (*fig.* 205) et après (*fig.* 206) la fabrication du carborundum permet de se rendre exactement compte de la disposition des matières une fois que la réaction est terminée. Au début, il n'y a simplement, et comme le montre la figure 205, qu'une masse homogène *a* résultant du mélange des matières premières et entourant le cylindre de coke *e*. Après l'opération, ce dernier (*fig.* 206), presque totalement converti en graphite, a pris une teinte noir brillant caractéristique et, de sa surface extérieure jusqu'aux parois du four, se montrent successivement et concentriquement des produits de pureté et de nature différentes. En contact immédiat avec le noyau *c*, en *d*, se trouve un

mélange de carborundum très pur et de graphite dû à la dissociation partielle d'une certaine quantité de carborundum. La région *c*, la seule qui intéresse réellement l'industriel, est occupée par du carborundum cristallisé dont l'épaisseur atteint environ 35 centimètres dans un four de $1^m,50$ de largeur. Ce carborundum présente approximativement la composition suivante :

Silicium	69,10 %
Carbone	30,20
Calcium	0,15
Fer et aluminium	0,49
	99,94 %

Les zones *b* et *b'* comprennent le carborundum amorphe de première et de seconde qualités dont l'épaisseur est, pour chacune, de

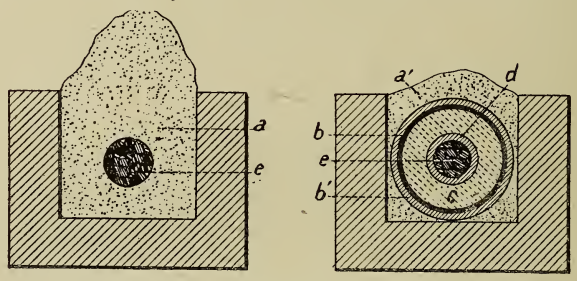


Fig. 205 et 206. — Coupes d'un four carborundum avant et après une opération.

3 ou 8 centimètres. Ce carborundum possède une teinte gris verdâtre et il est toujours mélangé à une certaine quantité d'oxycarbures de silicium et de combinaisons silicatées plus ou moins définies (siloxicon). Pris aussi pur que possible, il présente à l'analyse la composition suivante :

Silicium	65,42 %
Carbone	27,93
Calcium	0,33
Magnésium	0,21
Fer et aluminium	5,09
	98,98 %

Enfin, en *a'* se trouve la partie du mélange n'ayant pas ou presque pas réagi.

Ce mélange, qui ne diffère pas sensiblement de celui qui a été introduit au début dans le four, sert naturellement pour les opérations suivantes : on le malaxe soigneusement avec une proportion importante de mélange neuf, et il est à nouveau soumis à l'action électrothermique pour donner du carborundum.

Traitement du carborundum après fabrication. — Lorsque le carborundum a été retiré du four, il est soumis à un broyage dans une sorte de cuvette en fer dans laquelle deux lourdes meules sont mises en mouvement.

On emploie des appareils rotatifs garnis de plaques et de galets en silex. Aussi le carborundum contient-il de ce chef des impuretés en mélange, notamment du fer et de la silice, cette dernière étant en quantité d'autant plus importante que la poudre obtenue est plus fine. Pour du carborundum passant au tamis n° 120, les impuretés et le pourcentage du carborundum sont les suivants :

	N° 1	N° 2
Carborundum	86,6 %	98,9 %
Fer	0,3	0,4
Silice	11,9	11,8
Carbone libre / Eau	0,9	1,0
	99,7 %	98,9 %

Aussi, après cette première opération, le carborundum est-il soumis à l'action de l'acide sulfurique qui a pour but de détruire les impuretés qu'il peut contenir ; ce traitement dure plusieurs jours. Le carborundum est ensuite lavé avec soin, séché et classé suivant sa grandeur : il existe environ 20 grosseurs de cristaux.

L'acide qui a servi au lavage est amené dans une série de réservoirs destinés à recueillir les poudres fines, lesquelles sont ensuite utilisées pour la production des *farines* et des *poudres* lavées à la main.

Lorsqu'il est chimiquement pur, le carborundum cristallisé est

uniquement composé de silicium et de carbone dans les proportions suivantes :

	Proportions moléculaires	Proportions en %
Silicium	28,4	70,29
Carbone	12	29,71
	40,4	100,00

Le carborundnm cristallisé industriel se rapproche assez sensiblement de ces chiffres. Voici, en effet, la composition de trois échantillons de carborundum commercial provenant des usines de la « Carborundum Co », à Niagara Falls :

	N° 1	N° 2	N° 3
Silicium	68,6 %	68,1 %	67,8 %
Carbone combiné	29,1	28,9	29,3
Fer libre et combiné	1,2	1,6	0,9
Graphite libre	1,8	0,9	1,4
Calcium	0,2	0,3	0,1
	100,9 %	99,8 %	99,5 %

Il est cependant des cas où il est nécessaire de posséder un produit complètement pur, par exemple lorsqu'il s'agit de recherches de laboratoire ou de déterminations précises concernant ses différentes propriétés. M. Baraduc-Muller recommande la méthode suivante :

On commence par éliminer le fer, la magnésie, l'alumine et la chaux en traitant le produit brut par l'acide chlorhydrique concentré et chaud. On le lave ensuite à l'eau bouillante, en agitant sans cesse, puis on fait agir sur lui une dissolution chaude et étendue de soude caustique. On lave de nouveau à l'eau bouillante et on filtre. On obtient ainsi une poudre que l'on sèche et que l'on calcine au contact de l'air. Cette combustion détruit tout le carbone libre dont elle ne laisse que les cendres contenant un peu de silice, d'alumine, d'oxyde de fer, de magnésie et de chaux. On élimine ces derniers par un second traitement à l'acide chlorhydrique suivi d'un lavage en présence de l'acide fluorhydrique pur. Un dernier lavage à l'eau distillée et chaude donne finalement du carborundum cristallisé pur. On ne peut soupçonner, comme impu-

retés pouvant souiller ce produit, que celles résultant d'éléments unis au silicium, mais qui ne constituent toujours qu'une partie insignifiante du carborundum cristallisé.

Propriétés physiques et chimiques. — Les cristaux qui forment le carborundum massif tel que celui qui est extrait du four ne se touchent le plus souvent que par de fines arêtes ou par enchevêtrement. Cette constitution physique tient surtout aux gaz dégagés pendant la réaction : plus que la moitié de la charge disparaît en effet sous forme de gaz oxycarbonés.

A l'état de pureté complète, le carborundum serait incolore et transparent comme le siliciure de carbone préparé au laboratoire ; mais celui que l'on obtient industriellement peut être grisâtre, verdâtre, violacé ou noirâtre suivant la nature et la proportion des matières étrangères qu'il renferme. C'est en général le fer ou le carbone libre qui contribuent le plus à lui donner sa coloration.

Le carborundum possède une propriété physique très importante au point de vue de son emploi comme abrasif : une grande conductibilité calorifique. Il n'échauffe ainsi que très peu les matières à user et se met vite en état d'équilibre thermique avec les objets sur lesquels il frotte. C'est là un avantage de ce corps sur le corindon et l'émeri qui s'échauffent rapidement en travail, même lorsqu'ils sont humectés d'eau pendant le frottement.

Au point de vue réfractaire, le carborundum se place parmi les corps les moins sensibles à l'action de la chaleur, car il est infusible, même aux plus hautes températures ; il peut, vers 2.200°, se dissocier en ses éléments [v. la note (1), p. 457].

Au point de vue chimique, le carborundum se signale par une indifférence presque absolue vis-à-vis des réactifs les plus puissants et en particulier des acides. Ainsi, l'acide sulfurique concentré, les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique, voire même le mélange d'acides nitrique et fluorhydrique n'ont aucune action sur lui. Le chlore reste inactif jusqu'à 600° et agit seulement vers 1.200° environ ; à cette température l'attaque est complète et il y a formation de combinaisons chlorées de silicium. Le soufre est sans action à 1.100°.

A de très hautes températures, la silice attaque le carborundum, d'après la réaction suivante :

$$SiC + SiO^2 = SiO + Si + CO,$$

en donnant du protoxyde de silicium ou *monox* (v. p. 549) et du silicium. L'action de la chaux et de la magnésie n'est pas très nette : cependant, mélangées avec du carborundum et soumises à la température de 1.000° environ pendant deux heures, elles font disparaître 33,6 °/₀ de la masse traitée. Les silicates à base de ces deux composés exercent aussi une attaque lente sur le carborundum par l'action de la chaleur. Cette considération n'est pas sans importance, les briques fabriquées avec cette matière mélangée à une certaine dose de ciment étant aujourd'hui très utilisées pour le revêtement intérieur de certains fours industriels chauffés à haute température.

Les seuls corps dont l'action sur le carborundum est réellement vive et marquée sont la soude et la potasse agissant seules ou mélangées à des composés oxydants. C'est ainsi qu'à partir de 1.300°, un mélange de soude et de nitrate alcalin détruit complètement le carborundum; un mélange de soude et de nitrate de soude donne les mêmes résultats.

Les gaz réducteurs (azote, hydrogène, oxyde de carbone) sont sans action sur le carborundum même à haute température. Au contraire, l'action combinée de la chaleur et des gaz oxydants (oxygène, air, eau en vapeur) peut se manifester sur le carborundum à des températures comprises entre 1.700° et 2.200° en le transformant superficiellement. Les recherches de Baraduc-Muller sur cette question méritent d'être citées : elles concernent l'action de l'air sur le carborundum à des températures sans cesse croissantes et étudiées à l'aide d'un four spécial (p. 464) dans lequel le rendement thermique était très voisin de l'unité.

On remarque ainsi que jusqu'à 1.000° environ il ne se produit pas de trace d'oxydation dans l'oxygène pur. Entre 1.000° et 1.350°, on constate au contact de l'air une oxydation superficielle qui se manifeste par un durcissement de la paroi de l'éprouvette soumise aux essais; ce durcissement résulte des traces de silice qui ont pris naissance par la décomposition du carborundum et qui ont

soudé les uns aux autres les petits cristaux de carborundum en contact avec l'air. De 1.350° à 1.500°, l'oxydation s'accentue et, à 1.500°, il y a formation d'une couche de silice fondue, extrêmement mince mais visible cependant à l'œil nu. Cette silice protège le carborundum sous-jacent d'une oxydation plus avancée jusque vers 1.600°; mais, à cette température, la silice commence à se boursoufler et devient pâteuse. A 1.750°, elle coule sous la double influence de la chaleur dégagée par l'oxydation du carborundum et de la température même du four.

Le carborundum peut donc rendre d'utiles services, non seulement comme abrasif, mais aussi comme produit réfractaire en raison de sa grande résistance aux agents oxydants entre 1.000° et 1.500°.

Températures de formation et de dissociation. — D'après Tucker et Lampen, la formation du carborundum par réduction de la silice à l'aide du carbone au four électrique s'effectuerait vers 1950°C, c'est-à-dire au moment où le corps prend la forme cristalline. Le carbure ainsi formé se dissocie vers 2.200° C., sans trace de fusion, en silicium et graphite.

D'après Gillett, la température de formation serait de 1.820° ± 20° et la température de décomposition, de 2.220° ± 20°. Ces températures ont été mesurées en fixant dans le four électrique un double tube en carborundum terminé par une plaque de graphite. Un vide partiel était maintenu dans l'espace annulaire en vue de le débarrasser des fumées qui rendent les mesures plus difficiles. La mesure de température était effectuée, d'une part l'aide d'un pyromètre de Wanner à échelle amplifiée dans la région considérée et, d'autre part, à l'aide d'un pyromètre à radiation de Tchwing.

Ces résultats montrent que la température des fours industriels à carborundum ne dépasse pas sensiblement 2.200°. Une température supérieure à cette dernière donne du graphite par dissociation du carborundum formé antérieurement. Ce graphite conserve la forme du produit qui lui a donné naissance; aussi le désigne-t-on sous le nom de *squelette graphitique* du carborundum [1].

[1] Le carborundum est en effet complètement infusible aux plus hautes températures, mais il se décompose brusquement en ses deux constituants, l'un fixe (carbone), l'autre volatil (silicium) lorsque la puissance de la source calorifique est par trop grande et sans d'ailleurs passer par l'état liquide.

L'action du carbone sur la silice, dans le vide, étudiée par Greenwood, commence à se manifester vers 1.450° avec formation de siliciure de carbone. Ce chiffre est assez éloigné de celui indiqué par Tucker et Lampen.

Quant à l'union directe du silicium pur et du carbone, elle commence à se montrer, dans le vide également, à une température voisine de 1.275°. D'après Pring, la matière carbonée exercerait une influence notable sur la température à laquelle la réaction prend naissance; la présence du fer serait de peu d'importance et n'amènerait pas un grand changement dans la marche générale du phénomène.

Analyse du carborundum. — Pour analyser le carborundum, le procédé le plus simple consiste à doser le silicium à l'état de silice, comme dans un silicate, après attaque par un mélange de carbonate et de peroxyde de sodium. Le carbone se dose à l'état d'acide carbonique, après attaque, soit par le chromate de plomb, soit par l'acide chromique mélangé de sesquioxyde de bismuth. On opère dans un tube à combustion traversé par un courant d'oxygène, mais il est parfois nécessaire de recommencer plusieurs fois l'attâque pour être certain de l'oxydation complète du carbone.

Industrie du carborundum. — La densité du carborundum étant égale à 3,24, elle est par suite inférieure à celle de l'émeri ; il s'ensuit que le prix du carborundum paraît moins élevé que celui de l'émeri, puisqu'une meule de carborundum est plus légère qu'une meule d'émeri ayant les mêmes dimensions. Malgré cela, il est un peu plus cher (2 fois environ) que l'émeri. En effet, si les matières premières qui servent à le produire sont d'un prix bas, par contre la force dépensée pour alimenter les fours est toujours coûteuse et intervient pour une grosse part dans le prix de vente du produit.

Cependant, depuis que les brevets d'Acheson, l'inventeur, sont tombés dans le domaine public en 1909, le carborundum est devenu un produit industriel libre de toute redevance. Il est juste de rappeler que la fabrication de ce produit s'est surtout développée grâce aux qualités commerciales des Américains. Son

prix varie entre 400 et 650 francs les 1.000 kilogrammes, avec une teneur garantie de 95 $^0/_0$ de siliciure de carbone et une moyenne de 66 à 68 $^0/_0$ de silicium.

On obtient dans le four électrique de magnifiques blocs de carborundum cristallisé garnis de géodes tapissées de cristaux bleu violet et possédant des reflets métalliques irisés de toute beauté. Les cristaux isolés, qui peuvent atteindre 1 ou 2 centimètres de longueur, ont la forme de prismes plus ou moins aplatis.

Chaque four consomme une puissance de 746 kilowatts (voltage compris entre 75 et 210 volts suivant la phase de l'opération), avec laqueile on produit, en trente-six heures, 3.150 kilogrammes de carborundum, ce qui correspond à une dépense de 8,5 kilowatts-heure par kilogramme de carborundum fabriqué.

La production mondiale annuelle est en moyenne de 4.000 tonnes actuellement, alors qu'elle était seulement de 450 kilogrammes en 1892, date du début de cette industrie. L'augmentation résultante est justifiée par les nombreuses applications du carborundum (p. 461 et suiv.).

L'usine de La Bathie (Savoie) est plus récente. La force motrice lui est fournie par une des nombreuses chutes d'eau de la région; les cristaux qu'elle obtient sont très brillants et d'une fort belle teinte verdâtre. Sa production en carborundum cristallisé est de 100 tonnes environ par mois; les fours qu'elle emploie sont de 1.200 chevaux environ et par groupes de 6, un seul étant en marche pendant que les autres sont chargés, déchargés ou en voie de refroidissement. La plus grande partie du carborundum cristallisé qu'elle produit est employée à la fabrication des meules : une certaine quantité est utilisée pour des dallages, tels que ceux employés par le Métropolitain de Paris, par exemple, et dont nous parlerons plus loin; le carborundum amorphe sert à la fabrication des briques réfractaires et pour le revêtement des convertisseurs et des fours à porcelaine.

A Badisch-Rheinfelden (Allemagne), il existe également une usine à carborundum qui utilise une puissance de 3.000 chevaux environ. Cette puissance lui est fournie par une chute d'eau. Le produit qu'elle met en vente porte le nom de *carbosilicite* et sert principalement à fabriquer des meules.

L'inconvénient du carborundum est de ne pouvoir être aggloméré au caoutchouc; en effet, il est très facilement clivable et ses arêtes très aiguës coupent l'agglomérant; c'est aussi à cause de ce défaut qu'il est dificile de l'utiliser pour la fabrication des toiles et des pierres à polir, le support se trouvant rapidement coupé. On peut cependant arriver à des résultats intéressants en le fixant sur de la porcelaine fondue, mais alors les frais de fabrication et de cuisson rendent le produit définitif d'un prix très élevé.

Actuellement le carborundum est employé pour toutes sortes d'usages, notamment comme matière abrasive, comme produit réfractaire, pour la fabrication des résistances électriques, et en métallurgie. Il peut servir à faire des limes, des meules, des molettes; il est employé dans le travail du verre, du cristal, des métaux durs, l'affûtage des scies, le polissage du granite. On peut, en général, l'utiliser avec succès pour la fabrication de tous les articles dans lesquels on se sert de l'usure pour produire le polissage.

Carborundum aggloméré ou compact. — Le carborundum cristallisé possédant toujours une grande friabilité et une faible cohésion, on a eu l'idée de le transformer en carborundum aggloméré ou compact de façon à pouvoir l'utiliser d'une façon plus pratique et à multiplier ainsi ses emplois.

Dans le *procédé Acheson*, on mélange du carborundum cristallisé et possédant un grain déterminé avec une faible quantité d'une substance agglutinante capable d'être dissociée à haute température. On forme avec ce mélange une pâte homogène et on l'introduit dans un moule ayant les dimensions et le contour exacts de l'objet à fabriquer. On transporte ensuite le moule dans un four électrique différent de celui qui sert à la fabrication du carborundum et qui permet de le porter à une température voisine de celle de la formation du carborundum. Pendant cette sorte de cuisson, l'agglomérant disparaît après avoir soudé les cristaux de carborundum et l'on obtient finalement un produit compact et très dur qui peut servir aux mêmes usages que le produit cristallisé de première fabrication.

Dans le *procédé Bouvier*, qui a été expérimenté aux usines de La

Bathie (Savoie), on a cherché surtout à employer les carborundums amorphes et presque toujours inutilisables en les transformant, par élimination des impuretés oxycarbonées du silicium, en un produit cristallisé d'une plus grande richesse en carborundum. On se contente, pour cela, de traiter à nouveau les produits amorphes dans un four électrique mais cette fois à une température supérieure à celle de leur formation. Par la chaleur dégagée au cours de cette seconde opération, les gaz disparaissent et permettent ainsi au produit final de posséder une structure beaucoup plus serrée que celle du début. Il peut se débiter facilement en morceaux de toutes formes et de toutes épaisseurs, mais il se désagrège encore rapidement sous l'action d'efforts mécaniques peu intenses. Il paraît par contre pouvoir rendre d'utiles services comme agent de condensation des vapeurs acides.

Emplois de carborundum comme abrasif. — *Meules.* — Les meules en carborundum formées d'un agglomérant végétal (le plus souvent de la gomme) donnent les mêmes résultats que les meules en émeri de même agglomérant, tandis que celles formées d'un agglomérant céramique permettent des vitesses périphériques beaucoup plus grandes. En général, les ruptures ont lieu, pour une vitesse périphérique trop grande, dans les plans passant par les méridiens de la meule.

Les meules en carborundum sont pour la plupart en aggloméré céramique ; les meules en gomme laque et à aggloméré magnésien ne sont pas d'un usage courant.

La fabrication des meules en carborundum s'effectue de la façon suivante :

On commence par choisir de la matière dont les grains, soigneusement criblés et lavés, ne contiennent pas d'impuretés, exempts en particulier de fer pouvant provenir des appareils de broyage, puis on ajoute aux cristaux de 25 à 50 $^0/_0$ d'un mélange composé de feldspath et de kaolin en poudre. On mêle le tout à sec, puis on en forme une sorte de pâte très épaisse par addition d'une faible quantité d'eau, et finalement on introduit cette dernière dans des moules en acier pour lui donner la forme voulue.

Au moyen d'une forte presse hydraulique on comprime la masse

ainsi préparée et on lui donne l'épaisseur voulue en ajoutant de nouvelles couches, de 5 millimètres environ, que l'on comprime également, d'abord pour leur donner la cohésion nécessaire et ensuite pour rendre la meule homogène. Il faut bien veiller, pendant cette opération, à ne pas dépasser une pression de 140 kilogrammes par centimètre carré, un excès de pression risquant fort de rompre les cristaux et de diminuer leurs propriétés abrasives.

Les meules ainsi préparées sont placées dans des coffrets en argile réfractaire cuite et que l'on place les uns au-dessus des autres dans des fours semblables aux fours à porcelaine. Le mélange feldspath-kaolin se transforme en porcelaine, soudant et cimentant ainsi, par l'action de la chaleur, les cristaux de carborundum pris dans sa masse. La température de ces fours est généralement comprise entre 1.300° et 1.400°.

Après refroidissement, les meules sont essayées à la vitesse et à la rupture et rectifiées au besoin avant d'être livrées à l'industrie. Elles sont alors prêtes pour leur différents usages : dressage du granite, sciage du marbre, polissage des pierres précieuses, etc.

Dallages. — La grande dureté du carborundum permet de l'utiliser pour la fabrication de tous les matériaux destinés à des frottements répétés et capables par conséquent de les user à la longue. En agglomérant ainsi de tous petits cristaux lamellaires de carborundum à des pâtes diverses, il est facile d'obtenir des produits pouvant résister à l'usure d'une façon remarquable. L'application la plus pratique de cette donnée consiste dans la fabrication des dallages, marches, etc., sans cesse frottés et qui, une fois imprégnés de carborundum, ont une durée presque illimitée.

Leur fabrication est très simple. On incorpore par pression le carborundum cristallisé ou amorphe aux agglomérants habituellement employés dans la constructions : ciment, stuc, verre, porcelaine, métaux fondus, etc. ; l'incrustation peut n'être que superficielle. Ils concurrencent les dallages et carrelages à parties métalliques qui sont d'un prix de revient plus élevé.

Trois marches de cette substance, posées comme essai dans un escalier donnant accès au Métropolitain de Paris, n'ont accusé

aucune usure après le passage de 14 millions de voyageurs en 415 jours.

Les essais d'usure à l'eau et sable mélangés et au sable seul confirment ces résultats par comparaison avec d'autres substances, ainsi que le montrent les chiffres ci-dessous :

	Usure après 4.000 tours.	
	Eau et sable.	Sable seul.
Brique	32 millim.	33 millim.
Grès	17 —	23 —
Carreau céramique	12 —	11 —
Granite	8 —	6 —
Ciment-carborundum	0 —	0 —

Les essais ont été effectués à l'aide d'une meule en fonte recouverte soit de sable mouillé, soit de sable seul.

Le ciment incrusté de carborundum est très résistant à l'humidité ; son entretien est aussi simple que celui des carreaux de verre.

Emplois comme produit réfractaire. — Au point de vue de son utilisation comme produit réfractaire, le carborundum possède trois qualités importantes : une grande résistance à l'oxydation, une conductibilité calorifique très élevée et une grande résistance à la chaleur. Ce sont là des propriétés importantes pour les déductions d'ordre industriel qu'on peut en tirer, par exemple pour établir une enceinte susceptible de se mettre rapidement en équilibre de température tout en ayant un caractère hautement réfractaire.

Wologdine a montré que le coefficient de conductivité du carborundum, c'est-à-dire la quantité de chaleur, exprimée en calories-grammes, traversant en une seconde 1 centimètre carré de section pour une variation de 1°, avec une température de 1.000° à l'intérieur du four à expérience, est égal à 0,0150. Pour un produit à plombagine (pâte à creuset), il est égale à 0,0145, c'est-à-dire cinq fois environ plus grand que pour les argiles, réfractaires ou non, moyennement cuites à 1.050°.

Cette qualité du carborundum a été mise à profit pour la construc-

tion de fours pouvant rendre de grands services dans les laboratoires et l'industrie. M. Baraduc-Muller a réalisé ainsi un four en carborundum (pl. XXXIII, 1) qui, par l'emploi du gaz d'éclairage et de l'air sous pression, soit en allure réductrice, soit en allure oxydante, permet d'obtenir des températures très élevées. La figure 207 représente la courbe d'échauffement de ce four.

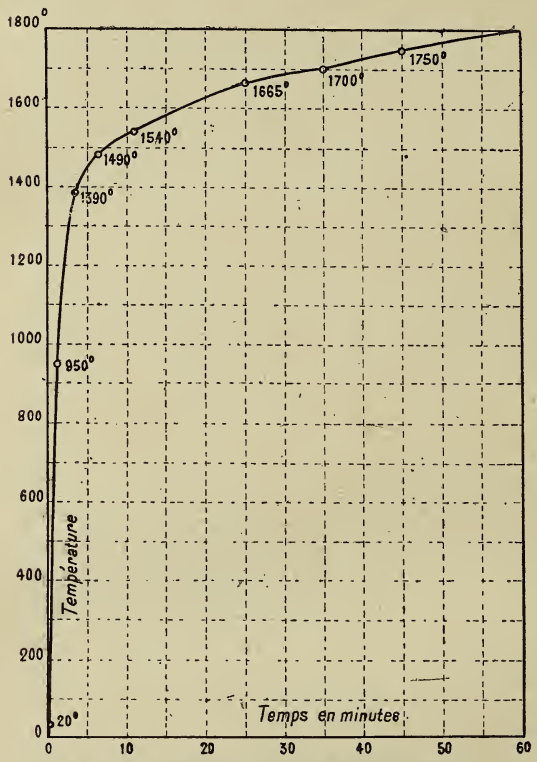


Fig. 207. — Courbe d'échauffement d'un four en carborundum. (D'après L. Baraduc-Muller.)

L'examen de cette courbe montre que le carborundum se met très rapidement en équilibre de température, sans éclater ni se fendiller. Autrement dit, la montée de température est extrêmement rapide. C'est en effet le seul corps, parmi tous ceux qui ont été essayés (argile, silice, alumine, magnésie) qui ait donné satisfaction, en réalisant ces deux conditions qu'il est extrêmement rare de trouver simultanément dans une même substance : insensibilité aux variations thermiques les plus étendues et résistance à de hautes températures.

On comprendra la rapidité avec laquelle les parois d'une enceinte exécutée en carborundum pourront se mettre en équilibre de température avec un foyer, comme par exemple dans un four à

mouffle, et on se rendra compte de l'économie de combustible qui en résultera, si on ajoute, au fait de la haute conductibilité, celui de pouvoir fabriquer des pièces réfractaires en carborundum d'une épaisseur extrêmement faible. Ainsi on peut couramment exécuter des creusets, plaques et dalles plates ou cintrées, de forme carrée, ou de toute autre forme (pl. XXXIII, 2) ayant 1.000 millimètres de côté, sous l'épaisseur remarquablement petite de 20 millimètres seulement.

S'il fallait fabriquer les mêmes dalles en argile réfractaire, l'épaisseur à leur donner serait de 100 à 120 millimètres. Or, si l'on ajoute à ce fait que la conductibilité des argiles est de l'ordre de 0,003, on conçoit sans peine combien grande est l'infériorité des produits réfractaires argileux lorsqu'ils ont aussi à remplir le rôle de conducteurs calorifiques.

Sur les pièces en carborundum qui sont infusibles, il se manifeste bien aux températures élevées une oxydation superficielle, mais la silice fondue qui apparaît en même temps protège en partie le carborundum sous-jacent contre une oxydation ultérieure plus profonde. Il suffit, chaque fois qu'on atteint la température de 1.600° environ, de râcler légèrement, après refroidissement, la surface des pièces sur lesquelles la silice s'est formée pour faire disparaître les cloques vitrifiées et faise réapparaître les surfaces de carborundum avec leur netteté première. Une telle garniture est pour ainsi dire inusable; seule la chambre de combustion d'un four ainsi constitué doit être changée fréquemment par suite de l'oxydation du carborundum et parce qu'elle devient, à la longue, plus sensible aux variations brusques de température.

Le procédé Engels pour la fabrication des briques réfractaires à base de carborundum consiste à l'additionner de terre réfractaire et de silicate de potassium. On obtient ainsi des briques d'une homogénéité parfaite, lesquelles peuvent revêtir les fours rotatifs servant à la fabrication du ciment Portland et autres fours analogues. On arrive aussi à de très bons résultats en enduisant simplement les briques réfractaires ordinaires du mélange précédent rendu suffisamment liquide au moment de la coulée et en en constituant une couche protectrice d'un demi-millimètre d'épaisseur environ.

La haute conductibilité calorifique de carborundum a reçu aussi une intéressante application dans la fabrication des moules où l'on coule les métaux et notamment l'aluminium, en vue de refroidir rapidement le métal coulé. En effet, la plupart des métaux, deviennent plus denses quand ils sont coulés dans un moule en carborundum, qui enlève rapidement au métal sa chaleur. Dans ce fait, il se produit évidemment une sorte de trempe partielle, qui confère au métal un grain plus fin et plus serré. Les moules en sable, au contraire, étant peu conducteurs de la chaleur, ne refroidissent les métaux que lentement et laissent, par suite, à leurs constituants tout le temps voulu pour cristalliser et s'isoler. Aussi les moulages d'aluminium, obtenus par le procédé des moules en carborundum, sont-ils plus denses et plus beaux.

La fabrication de ces moules s'opère en effectuant à sec le mélange suivant :

Carborundum en poudre fine.....	$4^{kg},530$
Sucre.....	0 ,340
Argile.....	0 ,283

On humecte avec assez d'eau pour obtenir une masse plastique, à laquelle on donne la forme du moule désiré et que l'on fait cuire ensuite.

En outre des avantages précédents, ces moules présentent celui d'être plus légers que les moules métalliques et de pouvoir être facilement cassés, broyés, réduits en poudre et réagglomérés à nouveau sous des formes différentes.

Emplois comme résistance de chauffe. — Le carborundum est généralement considéré, au point de vue électrique, comme un conducteur de seconde classe, c'est-à-dire que sa résistivité diminue avec la température. On l'emploie, en mélange avec différentes substances, dans certains fours électriques dont il constitue la résistance de chauffe (kryptol) ou, plus ou moins transformé chimiquement (carbo-azoture de silicium, oxycarbure de silicium ou silite), pour constituer des rhéostats ou la partie résistante d'appareils de chauffage électrique.

Kryptol. — Le *kryptol* est un produit qu'on emploie sous forme de grains plus ou moins volumineux, de poudre, de baguettes ou de plaques. Il se compose d'un mélange de corps conducteurs de première et de deuxième classes. Comme élément conducteur de première classe on y rencontre du charbon ou, pour mieux dire, du graphite, lequel a été nécessairement soumis, au préalable, à un traitement particulier. Parmi les éléments conducteurs de deuxième classe, il faut citer la terre argileuse et des silicates, en un mot de l'argile, à laquelle on ajoute du carborundum.

Les effets obtenus sont les suivants : si l'on insère dans le circuit un mélange de corps conducteurs de première et de deuxième classes, le conducteur de première classe, pourvu qu'il se trouve en quantité suffisante, laisse passer le courant et donne en même temps de la chaleur au corps conducteur de deuxième classe ; puis ce dernier, une fois qu'il est suffisamment échauffé, participe à la conduction du courant. Le kryptol, au fur et à mesure qu'il s'échauffe, prend une résistance moindre ; c'est là une propriété avantageuse, particulièrement quand il s'agit de faire fonctionner un four électrique ; pour ménager les matériaux qui entrent dans la composition de ce four, on peut en effet le chauffer progressivement, c'est-à-dire commencer avec un courant faible, en diminuant peu à peu les résistances du rhéostat.

Comme les principaux éléments constitutifs du kryptol peuvent être portés à une température très élevée sans se désagréger, et comme le point de fusion des substances additionnelles est également très élevé, on a ainsi la possibilité d'obtenir des températures considérables. Le kryptol se présente sous forme de granules noirs, ayant un éclat métallique plus ou moins accentué.

La manière d'opérer, avec les systèmes de chauffage au kryptol, est très simple. Si l'on relie, par une mince couche de granules de kryptol, deux électrodes de charbon disposées sur une plaque en brique réfractaire ou en fer émaillé, cette couche devient conductrice du courant dès qu'on fait communiquer les électrodes avec une source d'énergie, et elle est portée au rouge sous l'action d'une intensité suffisamment élevée; la chaleur produite se communique alors à la plaque en brique réfractaire ou au fer. Le réglage de la température ou de l'intensité du courant s'opère simplement et

rapidement, sans qu'on ait à utiliser des résistances absorbant l'énergie : il suffit d'ajouter ou d'enlever du kryptol. On peut encore régler le courant en comprimant ou en éparpillant quelque peu la masse de kryptol employée.

Carboazoture de silicium. — On fabrique des masses très compactes et très résistantes en chauffant dans une atmosphère d'azote un mélange de silice et de carborundum.

Comme agglomérant, on emploie une matière carbonisable. L'azote se fixe sur le silicium pour former de l'azoture de silicium, puis par l'action du carbone, du carboazoture de silicium de formule C^2Si^2Az. Une baguette de cette substance ayant $1^m,25$ de longueur et 1 centimètre carré de section a une résistance d'environ 1 ohm ; elle est donc bonne conductrice de l'électricité. Si on lui incorpore environ 70 $^0/_0$ de carborundum, on obtient, pour une baguette de mêmes dimensions, une résistance de 20 ohms. En ajoutant 10 $^0/_0$ de chaux au mélange, la résistance monte à 70 ohms. Une baguette analogue, composée uniquement de chaux et de carborundum, a une résistance de 100 ohms environ, mais elle est très fragile.

Oxycarbure de silicium. — Pour obtenir un produit ayant une résistivité suffisante et à peu près invariable, c'est-à-dire indépendante de la température, on mélange intimement du carborundum, du silicium et du carbone. On comprime le tout dans des moules et on soumet ce produit à l'action de l'oxyde de carbone à la température de 1.500° environ.

Pendant cette opération, le silicium fixe l'oxyde de carbone en formant un oxycarbure de silicium qui, comme le composé précédent, transforme le carborundum en un corps extraordinairement compact.

En chauffant jusqu'à 1.700°, le carbone libre qui se trouve dans ce dernier réduit l'oxycarbure et donne à nouveau naissance à du carborundum qui, pour des proportions convenablement choisies du mélange initial, peut être considéré comme pur.

On obtient ainsi des corps réalisant toutes les conditions des substances électriques chauffantes, savoir : une grande résistance

au feu, une insensibilité à peu peu près complète à l'action de l'air extérieur et une résistivité électrique suffisante. Celle-ci peut du reste être modifiée suivant le but immédiat de la substance en employant des matières premières en proportion variable.

Sous le nom de *silite* on désigne les différents produits ainsi obtenus. Leur résistivité varie dans de très grandes limites, soit de 500 ohms, soit de 10.000 ohms, le coefficient de température étant positif jusque vers 900° C. L'humidité est sans action sur la matière elle-même, mais elle modifie plus ou moins la valeur de la résistivité. C'est ainsi que certains tubes en silite, trempés pendant quelques minutes dans l'eau, puis séchés superficiellement, n'ont pas leur résistance modifiée jusqu'à 10.000 ohms, alors que d'autres accusent les diminutions suivantes :

A 5.000 ohms,	d'environ.....		2 %
10.000	—	....	8
20.000	—	....	22

Une imprégnation appropriée empêche cette diminution de résistance par l'humidité.

Fig. 208. — Tube en silite utilisé comme résistance.

Concurremment aux résistances en fils ou alliages métalliques, on emploie des résistances en silite pour les parafoudres, les appareils de protection contre les surtensions, les interrupteurs de protection. On en fait aussi des rhéostats de démarrage et de réglage, notamment des anneaux enfilés sur un fond rond ; le réglage se fait, soit au moyen d'un balai en cuivre frottant directement sur les disques en métal qui se trouvent entre les anneaux en silite, soit par des dérivations allant des disques à un insérateur.

Les variétés de silite dont la résistivité ne change pas quelle que soit la température sont surtout employées comme résistances de chauffage, sous forme de baguettes et de tubes de divers diamètres (*fig.* 208 et 209). La charge de rupture de la substance varie entre 100 et 1.200 kilogrammes par centimètre carré suivant sa composition exacte. Sa densité varie entre 2,67 et 2,96; sa chaleur spécifique moyenne est de 0,18. Sa dilatation linéaire, d'après Egly, correspond aux chiffres suivants :

A 400° C.	0,10 %
800	0,38
1.200	0,66

On obtient des contacts bons conducteurs par une argenture homogène. Pour protéger les extrémités des résistances contre tout échauffement nuisible, on les munit de têtes refroidissantes qui se composent d'un mastic bon conducteur de la chaleur.

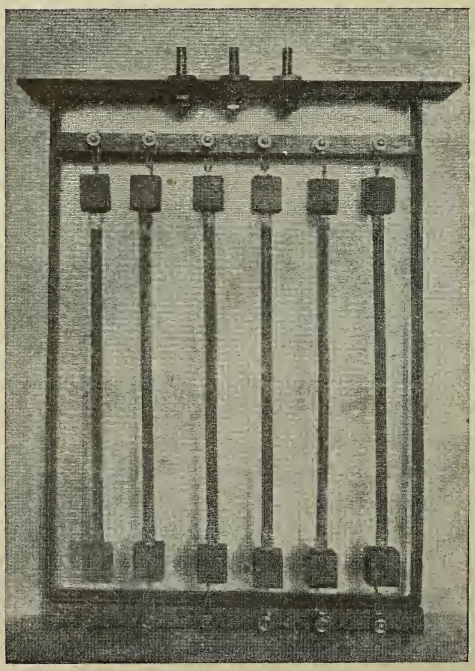


Fig. 209. — Rhéostat en tubes de silite.

Pour le chauffage des creusets, les baguettes de silite sont montées verticalement sur des cadres annulaires. L'ensemble forme un cylindre creux contenant le creuset à chauffer. Les corps chauffants à rainures (*fig.* 210) sont employés lorsque les prises de courant doivent être placées toutes les deux du même côté, comme par exemple lorsqu'il s'agit de

fers à souder. Les rainures ont pour but d'augmenter la résistance électrique du corps chauffant sans augmenter sa longueur.

Par suite de leur grande résistance aux variations brusques de température, de leur bonne conductibilité calorifique et de leur imperméabilité aux gaz, les tubes de silite sont utilisés aussi comme enveloppes de protection pour les pyromètres. Ces derniers, ainsi protégés, peuvent être soumis brusquement à une température de 1.500° à 1.700° C. sans être détériorés.

On s'est enfin servi de tubes de silite de 2 mètres environ de longueur pour la décomposition des hydrocarbures (vapeurs de pétrole) en vue de la préparation de l'hydrogène ; le résidu est un carbone pulvérulent se déposant sous forme de suie.

La silite, par ces différentes propriétés, qu'elle tient en somme du carborundum, est donc susceptible de nombreux emplois non seulement dans l'électrotechnique, mais aussi dans l'industrie chimique.

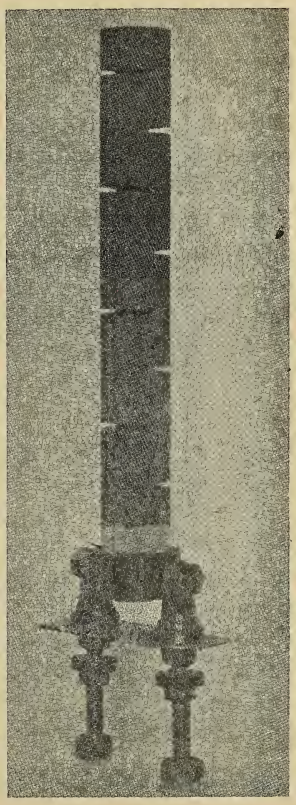


Fig. 210. — Cylindre à rainures en silite, utilisé comme résistance.

Emplois dans la métallurgie. — *Épuration des aciers ordinaires.* — Dans la métallurgie, on utilise depuis quelques années le carborundum à la place du ferro-silicium, en particulier dans l'industrie du fer pour éliminer les oxydes et dégager, au moment de la coulée, une quantité de chaleur suffisante pour maintenir toute la masse métallique à affiner au degré de fluidité nécessaire. Actuellement, on consacre annuellement à cet usage environ 1.000 tonnes de carborundum.

Les réactions qui se produisent par l'introduction du carborundum dans un bain sont les suivantes :

Au contact du métal fondu, il se forme du ferro-silicium, par union du silicium contenu dans le carborundum (qui se trouve ainsi décomposé), avec le fer du bain, tandis que le carbone, libéré et précipité de sa combinaison carborundum, vient flotter en partie à la surface du métal fondu, sous forme de graphite, ou reste partiellement en solution. Cette réaction paraît s'opérer avec un certain dégagement de chaleur, ce qui est un avantage au point de vue métallurgique.

Quels rôles ont ensuite le ferro-silicium et le carbone? Une partie du ferro-silicium et du carbone réduit les oxydes métalliques en solution dans le bain, en se transformant le premier en silice qui va venir flotter à la surface, et le second en oxyde de carbone qui se dégage. Puis, selon la quantité de ferro-silicium qui se trouve rester en solution après cette réduction, on obtient des aciers possédant des propriétés différentes de celles qu'ils avaient avant cette addition de carborundum ; d'une manière générale, la dureté et la résistance à la traction sont augmentées.

Pour utiliser cette réaction du carborundum, avec le meilleur rendement, on opère ainsi qu'il suit :

La quantité voulue de carborundum, en poudre très fine, est placée dans des cornets en papier, qu'on jette dans la poche de coulée, lorsqu'elle est à demi remplie; les cornets sont entraînés par le jet d'acier liquide dans la partie du métal déjà versée, la température du métal coulé étant aussi élevée que possible. Il est indispensable d'éviter le contact du carborundum avec les scories ou les laitiers qui le décomposeraient sans profit pour le bain ; c'est d'ailleurs pour cette dernière raison qu'on ne peut ajouter le carborundum directement dans les fours Martin.

Voici, d'après L. Baraduc-Muller, quelques exemples des proportions comparatives de carborundum et de ferro-silicium à 50 % qu'il est nécessaire d'employer pour une charge de 10 tonnes d'acier, selon la quantité de métal que l'on veut obtenir :

a) Pour de l'*acier à 60 kilogrammes de résistance :*

Ferro-silicium à 50 %.....	40 kilogrammes
Carborundum à 66 % de silicium...	20 —

b) Pour de l'*acier à 45-50 kilogrammes de résistance :*

Ferro-silicium à 50 $^0/_0$.....	50 kilogrammes
Carborundum à 66 $^0/_0$ de silicium...	26 —

c) Pour de l'*acier coulé pour moulages :*

Ferro-silicium à 50 $^0/_0$.....	50 kilogrammes
Carborundum à 66 $^0/_0$ de silicium...	30 —

Ce procédé métallurgique, bien qu'il soit d'un prix de revient un peu plus élevé que celui au ferro-silicium, semble avoir été favorablement accueilli et adopté, principalement par les petites fonderies. Il est, en effet, moins délicat et plus souple que le procédé au ferro-silicium, puisqu'il permet, avec une même coulée, d'obtenir des alliages de propriétés différentes, selon les quantités de carborundum ajoutées dans chaque poche de coulée. Son seul inconvénient est l'introduction d'un peu de carbone dans le produit obtenu.

Fabrication des siliciures. — Les propriétés chimiques du carborundum montrent qu'il est possible de faire réagir ce produit sur la plupart des oxydes métalliques, avec ou sans carbone, pour donner naissance à des siliciures. On a généralement l'une des deux ou trois réactions suivantes :

$$SiC + MO = SiM + CO \nearrow \qquad (A),$$

ou

$$2SiC + M^2O^3 + C = 2SiM + 3CO \nearrow \qquad (B),$$

ou

$$3SiC + 3MO^2 + 2C = 3SiM + CO^2 \nearrow + 4CO \nearrow \qquad (C),$$

suivant la nature de l'oxyde à réduire.

Il n'est pas indispensable d'effectuer la réaction avec un protoxyde du type MO (*A*). Elle est parfaitement réalisable avec les oxydes naturels tels que la *chromite* du type M^2O^3, qui donne naissance à la formule (*B*), ou la *pyrolusite* du type MO^2, qui donne naissance à la formule (*C*). Dans ces deux derniers cas, il suffit d'ajouter au mélange de carborundum et d'oxyde la quantité voulue de charbon pour ramener, par une réduction préliminaire,

les sesquioxydes et bioxydes au type protoxyde MO ; celui-ci réagit sur le carborundum à une température plus élevée en donnant le siliciure cherché. Les deux opérations, réduction préliminaire du superoxyde et réaction sur le carborundum, s'effectuent ainsi par une chauffe unique.

En appliquant les réactions (*A*), (*B*) et (*C*) à la production des siliciures de cuivre, de chrome et de manganèse, dont les oxydes correspondent respectivement aux types MO, M^2O^3 et MO^2, on a les équations suivantes :

$$SiC + CuO = SiCu + CO\nearrow \qquad (A),$$

$$2SiC + Cr^2O^3 + C = 2SiCr + 3CO\nearrow \qquad (B),$$

$$3SiC + 3MnO^2 + 2C = 3SiMn + CO^2\nearrow + 4CO\nearrow \qquad (C).$$

Ces réactions types, fort simples, correspondent, par la double décomposition qu'elles représentent, au dégagement maximum d'énergie ; elles s'effectuent par suite à des températures relativement basses et qui sont les suivantes :

Mélange d'oxyde de cuivre et de carborundum			800°
—	chrome	—	1.370
—	manganèse	—	1.360
—	nickel	—	1.350
—	fer	—	1.350

Ce procédé métallurgique est très souple, puisque, pour un même poids de carborundum et en faisant varier seulement les proportions d'oxyde métallique et de matière carbonée, on peut fabriquer des quantités variables de siliciures. Nous citerons quelques exemples [1] :

a) *Silicium-cuivre :*

Avec des teneurs en silicium comprises entre 3,23 et 12,26 %
et des teneurs en carbone inférieures à 0,05 %.

[1] L. Baraduc-Muller, Le Carborundum (*Bulletin de la Société des Ingénieurs civils*, novembre 1908, et *Revue de Métallurgie*, février 1909). — *Thèse de doctorat ès sciences* (Université de Paris, n° 59, 7 juillet 1910. — V. *Revue de Métallurgie* août 1910).

b) *Silicium-fer :*

Avec des teneurs en silicium comprises entre 15,84 et 32 %
et des teneurs en carbone inférieures à 0,29 %.

c) *Silicium-nickel :*

Avec des teneurs en silicium comprises entre 7,07 et 33,50 %
et des teneurs en carbone inférieures à 0,55 %.

d) *Silicium-manganèse* :

Avec des teneurs en silicium comprises entre 9,94 et 26,22 %
et des teneurs en carbone de 0,6 %.

e) *Silicium-chrome :*

Avec des teneurs en silicium comprises entre 10,81 et 20,84 %
et des teneurs en carbone décroissant de 6,65 à 0,89 %.

f) *Silicium-fer-chrome :*

Avec des teneurs en	silicium	comprises entre	0,95 et 8,27 %
—	chrome	—	45,90 et 44,40 %
—	fer	—	46,53 et 37,87 %
—	carbone	—	6,67, 4,04 et 2,12 %

Il est également très facile d'obtenir des alliages plus complexes. C'est ainsi que le silico-manganèse-aluminium, employé en métallurgie, peut être facilement préparé par l'action du carborundum sur un mélange de bioxyde de manganèse et d'alumine. La réaction correspondante est donnée par l'équation ci-dessous :

$$5SiC + MnO^2 + Al^2O^3 = (Mn + 5Si + 2Al) + 5CO.$$

En utilisant pour cette préparation un mélange comprenant 200 parties de carborundum, 87 de bioxyde de manganèse et 102 d'alumine, on obtient un alliage ayant la composition suivante :

Silicium	56 %
Manganèse	22
Aluminium	22

Sauf avec des métaux comme le chrome, susceptible de donner des carbures, la teneur en carbone des alliages obtenus est toujours très faible. Quant à la proportion de silicium extrait du carborundum et récupéré, elle atteint, selon les oxydes traités, jusqu'à 99 %. Le rendement est donc des plus satisfaisants.

Sans l'emploi du four électrique, on peut donc ainsi obtenir à des températures ne dépassant pas 1.500 à 1.600°, la plupart des siliciures préparés actuellement par voie électrothermique pour les besoins de la métallurgie ; celle-ci les incorpore dans ses bains d'acier, comme on sait, afin de leur conférer des propriétés particulières après le coulage et le refroidissement.

Fabrication des aciers spéciaux. — D'après les résultats qui précèdent, il semble qu'on puisse produire directement des aciers spéciaux à l'aide d'aciers ordinaires auxquels on ajoute directement, sans chauffage spécial, le mélange de carborundum et d'oxyde devant former le siliciure cherché. Le métal de ce siliciure peut ainsi s'incorporer dans l'acier fondu, mais de telle façon que celui-ci ne réagisse ni sur l'oxyde, ni sur le carborundum.

On peut ainsi transformer, par exemple, un acier à essieux de wagon en un acier chromé, d'une dureté remarquable, en partant simplement d'un peu de carborundum et de minerai de chrome ou chromite en poudre.

On a été plus loin encore et l'on a pensé à la possibilité de transformer, toujours en une seule opération, un bain de fonte ordinaire en acier spécial, ne contenant au maximum que ce qu'il avait fallu de silicium pour précipiter le carbone et contenant, en même temps, soit le nickel, soit le chrome, soit le manganèse, etc., destiné à lui conférer ses qualités d'acier spécial.

Pour cela, il suffit de porter le bain de fonte à une température supérieure à 1.400°, ou de fondre l'acier, puis de placer à la surface de ces métaux fondus des mélanges d'oxydes métalliques et de carbure de silicium, préparés sous forme de briquettes agglomérées et d'attendre ensuite que la température de réaction (1.400° au plus) soit atteinte par ces mélanges.

Cette température atteinte, les alliages siliciés entrent à l'état liquide dans le bain de métal ferreux fondu, de telle sorte qu'un

seul chauffage est encore nécessaire pour réaliser deux opérations distinctes.

Nous donnons ci-dessous la composition d'un aggloméré ou « réglette » destiné à la fabrication d'acier au chrome :

Carborundum industriel à 96 % SiC	42
Chromite à 47 % Cr^2O^3	176
Carbone à 74 %	16
Chaux et magnésie	3
Marne argileuse crue	252

Le prix de revient des agglomérés est peu élevé, parce que le carbure de silicium est devenu un produit industriel dont le prix de vente ne peut que baisser; de plus les oxydes purs (oxyde de chrome, etc.) peuvent être remplacés par des minerais ordinaires (chromite, etc.) ; enfin la fabrication des agglomérés nécessite une main-d'œuvre et un matériel restreints.

Ces agglomérés peuvent supporter facilement une brusque variation de température de 1.600° en moins de deux minutes, sans éclater, ni se réduire en poussière. La vitesse avec laquelle ils réagissent, en produisant l'alliage silicié voulu, est fonction des variables suivantes : d'une part, masse et température de l'acier liquide au moment de la coulée, et, par suite, composition chimique ; d'autre part, masse et conductibilité calorifique des agglomérés et, par suite, composition et volume des agglomérés.

Il y a deux moyens de faire l'addition de ces agglomérés, soit dans le four Martin basique, soit dans la poche de coulée.

Lorsque l'addition est faite dans le Martin, il ne faut pas espérer retrouver du silicium dans l'acier, puisque les siliciures métalliques, formés sur le bain, sont produits à l'état de très petits globules naissant au milieu d'un laitier basique, chargé en oxyde de fer, toutes conditions défavorables pour conserver intact le silicium. Au contraire, lorsque l'addition est faite dans la poche de coulée d'un Martin basique, tout le silicium peut être retrouvé dans l'acier. Il faut alors que, dans toute la masse des agglomérés, la réaction soit suffisamment rapide pour qu'elle puisse être terminée avant l'arrivée des laitiers basiques en grande quantité. C'est dans ce cas que la forme, la masse et les dimensions des agglomérés ont une influence capitale sur la vitesse de la réaction.

Les essais effectués par Baraduc-Muller aux aciéries d'Ougrée-Marihaye (Belgique) ont montré que, pour une poche de coulée de 15 tonnes, la masse maximum d'agglomérés en forme de réglettes de 11 × 2,5 × 1 cm. est de 300 à 400 kilogrammes selon la nuance de l'acier à transformer et, par suite, selon sa température de coulée. Lorsque l'acier est extra-doux et qu'il est surchauffé, la charge maxima peut être de 500 kilogrammes environ. Enfin, si les agglomérés sont portés à une température de 1.000° environ au moment d'être placés dans la poche, leur masse peut être supérieure à 600 kilogrammes [1].

Pour calculer le volume occupé par ces charges, il faut tenir compte d'une densité apparente qui oscille entre 2,5 et 2,8 selon le minerai et la composition.

Que les agglomérés soient ajoutés chauds ou froids, la réaction entre le carbure de silicium et les oxydes ou minerais est exothermique et toute la chaleur dégagée se trouve récupérée par l'acier. Elle vient ainsi compenser la perte de calories cédées par l'acier liquide, pour déclancher la réaction dans les agglomérés.

D'autre part, le carbure de silicium peut être employé industriellement comme agent de silico-thermie. Dans ce cas, le silicium servant, de concert avec le carbone, à réduire l'oxyde métallique, se trouve entièrement oxydé ; il n'en est donc pas introduit dans le bain de métal.

Aussi peut-on, dans ce cas, ajouter les agglomérés indifféremment dans le four Martin ou dans la poche de coulée. C'est seulement le pourcentage du métal à introduire dans l'acier qui déterminera le mode opératoire à employer : en effet, l'addition dans le four Martin pourra être faite, soit sous forme de petits agglomérés en boulets ovoïdes, soit sous forme de briquettes ; la masse de la charge d'agglomérés n'est pas limitée, elle pourra être aussi grande que le nécessitera le pourcentage du métal à introduire dans l'acier. Au contraire, si l'addition est faite dans la poche de coulée, la forme des agglomérés ne pourra pas être quelconque, elle aura nécessairement celle de petits boulets ovoïdes et la masse maxima de la charge ne pourra pas dépasser les chiffres qui viennent d'être indiqués.

[1] L. Baraduc-Muller Sur l'emploi du carborundum dans la fabrication des aciers spéciaux (*Revue de Métallurgie*, vol. VIII, n° 9, septembre 1911).

La récupération des éléments utiles, tant du carbure de silicium que des oxydes ou des minerais dépasse les rendements obtenus par les autres procédés ordinairement employés : ceci notamment pour le silicium-chrome et pour le chrome.

En tenant compte de la récupération réalisée au cours de ces essais, ce procédé a l'avantage d'être plus économique que les procédés actuels, du moins pour les aciers au silicium-chrome et au chrome.

De ce fait, les réactions que le carbure de silicium est capable de donner avec les minerais sont donc devenues, aujourd'hui, susceptibles de produire un bénéfice notable, alors qu'il y a dix ans seulement, l'emploi du carbure de silicium dans ce but métallurgique était impossible, étant donné son prix de vente prohibitif.

Des applications de ce procédé n'auront pas à être tentées pour la fabrication des aciers au silicium tant que le prix d'achat de l'unité de silicium du carbure de silicium restera très supérieur à celui de l'unité des ferro-siliciums actuellement utilisés pour cette fabrication. Au contraire, lorsque le prix d'achat du carbure de silicium n'a qu'une importance relative, comparé à la valeur, soit du silico-alliage à produire, soit de l'alliage sans silicium à réaliser par silico-thermie, ce procédé métallurgique devient plus économique, par exemple pour la fabrication des silico-chromes, des silico-manganèses, des ferro-chromes riches en composants utiles et pauvres en carbone.

Les fabrications auxquelles ce procédé s'adresse sont donc celles des *aciers au silicium-chrome* pour bandages de roues de locomotives [1] et celle des *aciers à outils à haute teneur en chrome.*

La fabrication des *aciers au chrome-nickel* pour plaques de blindages, pour projectiles de rupture et pour pièces mécaniques sera certainement possible et plus économique qu'actuellement, en employant des agglomérés composés de minerai de chrome et d'oxyde de nickel en mélange avec du carbure de silicium. Les résultats obtenus avec l'oxyde de nickel le prouvent, en effet, ainsi que le haut rendement obtenu.

[1] Un de ces aciers a donné à l'analyse : chrome, 0,196 %; silicium, 0,131 %; manganèse, 0,723; carbone, 0,49 %. Les réglettes, composées de chromite et de carbure de silicium, étaient placées dans le fond de la poche de coulée.

Il y aurait lieu d'essayer, dans les mêmes conditions opératoires, et aussi dans les fours électriques à acier, ce que donneraient des agglomérés d'oxydes ou de minerais de tungstène, de molybdène et de vanadium mélangés à du carbure de silicium.

Emplois divers. — *Radio-conducteurs.* — On peut fabriquer des détecteurs au carborundum en plaçant de la poudre de cette matière entre deux cylindres de cuivre disposés, comme d'habitude, à l'intérieur d'un tube de verre. Mais la forme la plus avantageuse de cet appareil consiste en un cristal de carborundum inséré entre deux électrodes en cuivre à surfaces unies; les arêtes de ce cristal se trouvent être seules en contact avec les électrodes (figure 211). Ce modèle présente les propriétés suivantes :

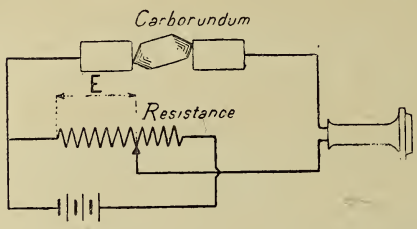
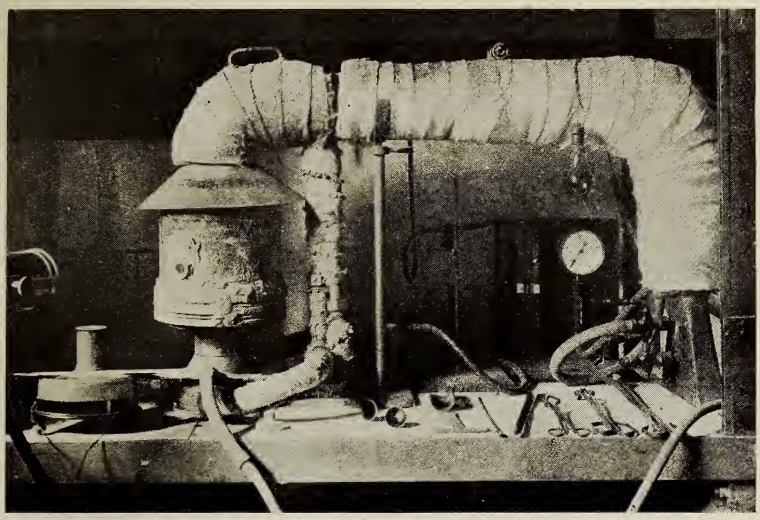


Fig. 211. — Radio-conducteur au carborundum.

La résistivité du détecteur diminue à peu près proportionnellement avec l'intensité. Elle s'élève à 200 microhms-cm. pour une intensité de 200 microampères. Le plus grand pourcentage de modification de la conductivité se trouve réalisé avec une force électromotrice de 1,01 à 1,1 volt; il atteint environ 4 $^0/_0$ pour 0,01 volt. Si les électrodes sont échauffées par une source de chaleur extérieure, la conductivité augmente, mais, une fois les électrodes refroidies, la résistance reprend sa valeur primitive.

Les expériences montrent que les causes de l'augmentation de la conductivité, en présence d'une intensité croissante, résident dans le coefficient négatif de température, excessivement élevé, du carborundum. Les surfaces du cristal ne présentent qu'une minime conductivité; un bon contact électrique n'a lieu qu'aux points du cristal touchés par les électrodes en cuivre. La masse conductrice n'a donc qu'un volume très limité. Relativement à la sensibilité (exprimée par l'énergie qui suffit exactement pour rendre perceptible un son dans le téléphone), le détecteur d'ondes



1. Four en carborundum, système Baraduc-Muller, pour l'obtention de températures élevées.

2. Objets divers de laboratoire (creusets, couvercles, plaques, dalles, etc.) en carborundum.

en carborundum se classe, parmi les dispositifs ayant la même destination, comme il suit :

	Micro-ergs
Détecteur électrolytique.....	364 à 400
— magnétique.....	400
— au carborundum.....	9.000 à 14.000

Emploi dans la joaillerie. — Les tentatives qui ont été faites dans le but d'employer le carborundum comme objet de parure à la place de certaines pierres précieuses, en raison de sa dureté, n'ont pas abouti à des résultats intéressants. En effet, ce composé, malgré la beauté de ses reflets et sa couleur scintillante, ne possède pas une cohésion suffisante pour pouvoir être taillé. Les particules d'un même cristal se séparent facilement et les cristaux que l'on obtient industriellement, quoique possédant une surface et une régularité suffisantes, n'ont qu'une épaisseur très réduite, défaut presque général à toutes les pierres précieuses de synthèse.

Silundum. — Ce corps est une variété de carborundum compact qu'on obtient directement à partir des éléments silicium et carbone, ou silice et carbone.

Dans le premier procédé, on part du graphite qu'on transforme en objets moulés ayant du premier jet leur forme définitive. Ils sont ensuite soumis, dans un appareil spécial, à l'action des vapeurs de silicium. Par l'effet de la température très élevée qui y règne, le silicium pénètre peu à peu, par diffusion, dans la masse du carbone et le transforme en siliciure de carbone sans que pour cela la forme des objets soit modifiée. On peut obtenir ainsi des produits très purs et doués en outre d'une parfaite homogénéité, d'une grande résistance à l'écrasement, au choc et au feu.

Dans le second procédé, les objets qu'on désire transformer en carborundum sont façonnés en graphite ou une autre variété de carbone ; on les place ensuite dans un four électrique, au sein d'un mélange de silice et de charbon pourvu d'un noyau en coke destiné à fonctionner comme électrode, l'autre électrode étant la pièce elle-même. Le passage du courant a pour effet de provoquer la réduction de la silice en silicium par le charbon. Ce silicium se dégage à l'état de vapeur dès 1.600° C et, pénétrant par les inters-

tices de la pièce, se combine au carbone qu'il transforme en siliciure de carbone sans modifier sa forme; c'est ainsi que les lettres ou signes en creux ou en relief de la pièce restent inaltérés. La transformation est progressive et se fait, naturellement, de la périphérie au centre. Elle est un peu comparable à la cémentation du fer en acier avec cette différence qu'ici, au lieu de carburation, il y a siliciuration.

Comme variété de carbone employée pour le moulage, on peut employer du coke, du charbon de bois, du charbon de cornue ou encore des mélanges de charbon et de carborundum.

Cette méthode permet de fabriquer des objets en partie en graphite, en partie en carborundum, des creusets ou des tubes chauffants par exemple, le siliciure de carbone étant attaquable par les métaux fondus à haute température. Mais le silundum paraît surtout devoir être employé à la confection de résistances électriques fonctionnant aux températures élevées. La valeur de la résistivité de ce produit augmentant avec sa porosité, on peut la modifier en faisant varier la composition du mélange initial; en moyenne, elle est égale à peu près à trois fois celle du charbon de cornues, mais le silundum peut être utilisé à une température aussi élevée que le platine dont il partage l'inaltérabilité dans les mêmes conditions d'emploi. Il est du reste plus léger et très peu coûteux d'achat et d'entretien.

En raison de son inaltérabilité en présence du chlore, le silundum peut enfin servir à la confection des électrodes employées pour l'électrolyse des chlorures. Afin de réduire les frais de fabrication, on peut se contenter de recouvrir de silundum la surface extérieure des cylindres ou prismes d'électrodes servant aux opérations électrothermiques.

Le *crystolon* est un produit analogue au silundum dont la composition est intermédiaire entre celle de la silite (v. p. 469) et celle du carborundum. On l'emploie comme produit réfractaire (creusets, etc.), grâce à sa grande conductibilité calorifique, à son point de fusion élevé et à sa grande résistance chimique.

Siloxicon. — C'est encore une sorte de carborundum amorphe plus ou moins pur qui se forme autour du carborundum cristallisé

dans les fours de fabrication de ce dernier corps. Aussi sa composition n'est-elle pas nettement définie. Certains auteurs lui donnent la formule SiCO, d'autres la regardent comme intermédiaire entre Si^2C^2O et Si^7C^7O. D'après Chesneau, cette matière serait en réalité un mélange mécanique de *carborundum* très divisé et d'un *silico-aluminate de chaux;* ce dernier est facilement reconnaissable à sa double réfraction énergique. Le mélange des deux corps est séparable en partie par les liquides lourds et complètement par une attaque aux acides fluorhydrique, sulfurique et chlorhydrique dilués.

L'analyse d'un échantillon provenant des usines de La Bathie (Savoie) a donné les résultats suivants :

Carborundum amorphe pur	72,20 %
Silico-aluminate de chaux	27,00
Carbone libre	0,80

La composition du carborundum amorphe pur est la suivante :

Silicium	67,9 %
Carbone	28,3
Alumine, oxyde de fer	2,8
Chaux, magnésie	0,7

Celle du silico-aluminate de chaux est donnée par les chiffres ci-dessous :

Silice	40,0 %
Alumine	32,6
Chaux	17,1
Oxyde de fer	9,4
Magnésie	0,8

Cette dernière composition est très voisine de celle de l'anorthite, $2\,SiO^2$, Al^2O^3, CaO, qu'on rencontre dans les laves et qui, pure, renferme 43 % de silice, 36,9 % d'alumine et 20,1 % de chaux.

Le siloxicon a une teinte gris verdâtre, due sans doute au fer qu'il contient. Il est fort probable qu'à l'état pur il serait incolore ou jaunâtre. D'après Gillett, sa température de formation serait de 1.550° C. environ. Sa dureté n'est pas très grande, mais par contre,

il possède un pouvoir réfractaire très élevé. C'est un corps assez indifférent, ni acide, ni basique. Les gaz des foyers ni les métaux fondus ne l'attaquent, mais il est oxydable superficiellement à haute température ; cette oxydation donne naissance à de la silice et à de l'oxyde de carbone. Cependant, comme avec le carborundum, la silice formée constitue une sorte de vernis protecteur qui évite une oxydation plus avancée de la masse.

Le siloxicon possède un degré de plasticité très élevé qui le rend précieux pour la fabrication d'objets réfractaires dans les industries chimiques et métallurgiques. Il peut du reste être comprimé et moulé avec ou sans agglomérant. Aussi l'utilise-t-on avec profit dans les ouvrages en maçonnerie réfractaire, dans la doublure des fours et cornues, la fabrication des moufles et tuyères. Réduit en poudre, il peut être comprimé en briquettes après avoir été légèrement humecté d'eau ; chauffé dans cet état, il fait alors prise avec lui-même et perd son eau sans se désagréger. Son prix de revient est peu élevé, ce qui justifie ses applications industrielles assez nombreuses. Ses différentes propriétés semblent le rapprocher, à ce titre, des métillures (v. p. 414).

CHAPITRE X

PRODUITS NITRÉS SYNTHÉTIQUES

Généralités. — La fixation de l'azote atmosphérique constitue certainement l'événement scientifique et industriel le plus important de ces vingt dernières années. En faisant entrer cet élément en combinaison sous des formes variées, l'Electrochimie a résolu pleinement le problème posé depuis plus d'un demi-siècle sur la production artificielle des produits nitrés, et notamment des nitrates. Ces matières ne nous étaient guère fournies jusqu'à ces dernières années que par les gisements chiliens et, tant pour les besoins de la défense nationale (poudres et explosifs) que pour ceux de l'agriculture (engrais nitrés), la nécessité d'accroître les moyens de production s'est montrée toujours plus impérieuse. A côté de ces applications de premier ordre, l'acide nitrique, point de départ de la fabrication des produits nitrés, a une foule d'emplois industriels; il est en effet la base de l'industrie de certaines matières colorantes, de produits pharmaceutiques et de nombreuses substances chimiques d'utilisation courante.

L'intervention de l'énergie électrique dans la production synthétique des composés nitrés résout le problème à la fois au point de vue technique et au point de vue économique. Cette nouvelle industrie est donc susceptible de la plus large extension. Il existe cependant divers modes de fixation de l'azote et, même en ne s'en tenant qu'aux méthodes électrothermiques, on en connaît et on en applique actuellement trois :

1° La production directe de l'*acide nitrique* par l'action de l'arc électrique sur un mélange d'oxygène et d'azote;

2° La production de la *cyanamide* par l'action de l'azote sur le carbure de calcium ;

3° La production des *nitrures* par l'absorption de l'azote par certains métaux tels que l'aluminium et le magnésium.

Les deux derniers procédés permettent d'obtenir indirectement de l'ammoniaque, car les produits formés se décomposent au contact de l'eau en donnant naissance à ce composé.

§ I. — ACIDE NITRIQUE ET DÉRIVÉS

Principe de la fabrication. — La fabrication, au four électrique, de l'acide nitrique et de ses dérivés repose sur la combinaison à haute température des éléments de l'air, oxygène et azote, d'abord à l'état d'oxydes d'azote, puis sous forme d'acide nitrique et de nitrates. L'air, plus ou moins enrichi en oxygène pur, est soumis à l'action de l'arc électrique dans des fours spéciaux que nous décrirons plus loin. Il se forme, d'après la théorie, du bioxyde d'azote ou oxyde azotique AzO très dilué [1]. A la sortie des appareils et en présence de l'oxygène en excès, celui-ci se convertit en peroxyde d'azote AzO^2, d'après la formule simple :

$$AzO + O = AzO^2. \qquad (A)$$

Pour transformer ce peroxyde d'azote en produits industriels, on lui fait subir une suite d'opérations dont la principale consiste à le faire réagir avec l'eau ou avec des bases : chaux, potasse, soude. On obtient ainsi finalement de l'acide nitrique ou un mélange de nitrites et de nitrates (*fig.* 212).

Cependant la formation stable de l'acide azotique AzO par l'union de ses deux composants n'est pas exempte de difficultés pratiques. La réaction est en effet réversible et, pour limiter le plus possible sa rétrogradation, il faut refroidir aussi brusquement

[1] La formation de l'oxyde azotique au contact de l'arc électrique semble avoir une double origine : une origine *thermique*, due à la chaleur de la flamme, et une origine *électrique*. Les deux modes peuvent coexister, le second étant surtout observable avec les arcs qui éclatent dans une enceinte refroidie. On a aussi considéré le phénomène comme purement *cinétique*, le système étant admis comme en faux équilibre.

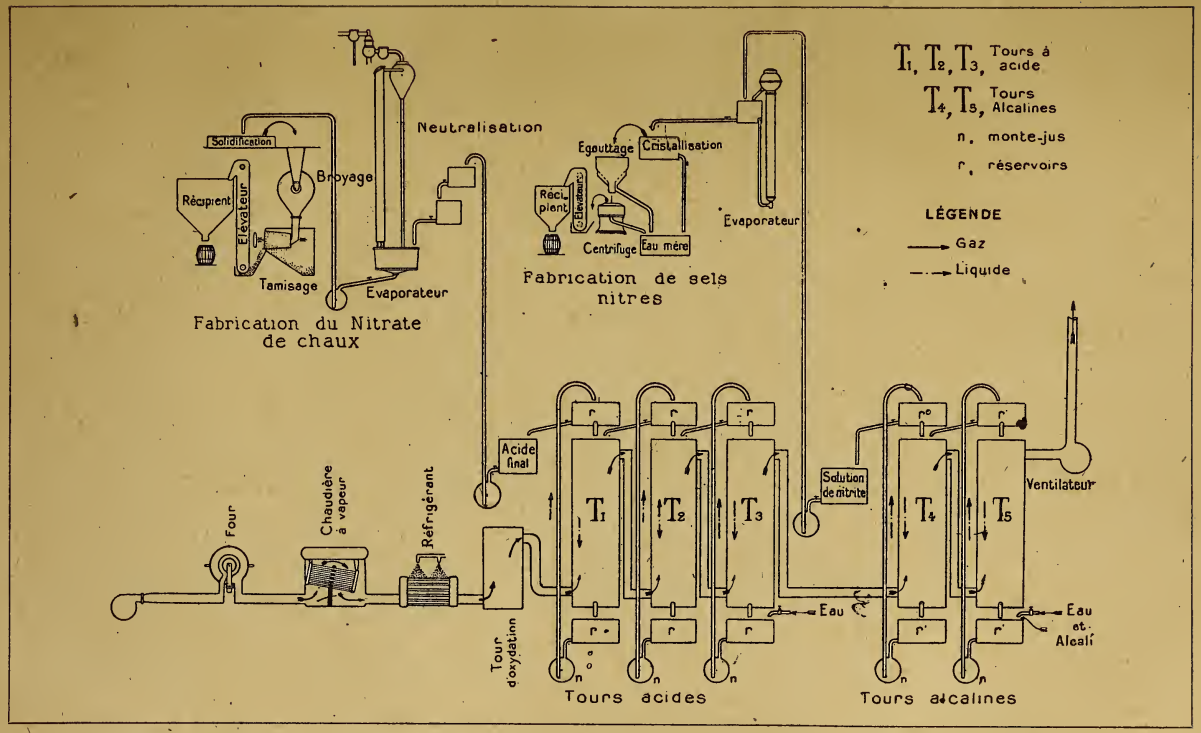


FIG. 212. — Disposition schématique d'une fabrique d'acide nitrique et de nitrates à l'aide des éléments de l'air.

qu'on le peut l'oxyde formé à la température de l'arc électrique (3.000° environ) jusqu'à 1.200°. En continuant à refroidir ensuite jusque vers 600°, on n'observe aucune modification sensible dans la composition du gaz; mais, au-dessous de cette température, l'oxyde azotique se transforme, comme nous venons de le voir, en peroxyde d'azote, d'après la formule (*A*). Or, cette réaction est également réversible et le peroxyde d'azote qui a pris naissance est entièrement décomposé en ses éléments si on le chauffe vers 600°. La présence de ce gaz dans les gaz refroidis de l'arc amène donc leur coloration en jaune orangé. Le peroxyde d'azote AzO^2 tend du reste à se polymériser et la vapeur nitreuse telle qu'on la connaît à la température ordinaire est ainsi formée en majeure partie de Az^2O^4 incolore renfermant une faible proportion de AzO^2 qui lui donne sa coloration caractéristique.

Au point de vue chimique, le peroxyde d'azote et son polymère produisent les mêmes réactions, et il suffit de considérer le premier, AzO^2. En présence de l'eau, il donne la réaction suivante :

$$3AzO^2 + H^2O = 2AzO^3H + AzO. \qquad (B)$$

Il y a formation d'acide nitrique et régénération partielle de l'oxyde azotique.

En présence de l'oxygène en excès, l'oxyde azotique AzO produit une nouvelle quantité de peroxyde d'azote AzO^2 et la série des transformations se prolonge ainsi continuellement.

Avec les alcalis, la soude par exemple, il se produit la réaction ci-dessous :

$$2AzO^2 + 2NaOH = AzO^3Na + AzO^2Na + H^2O. \qquad (C)$$

Il se forme donc un mélange équimoléculaire de nitrate et de nitrite de soude.

Quand tout l'alcali est neutralisé, c'est-à-dire absorbé, si l'on continue à faire passer les gaz de l'arc, le nitrite est peu à peu décomposé par l'acide nitrique libre formé. A la longue on peut ainsi obtenir une solution de nitrate presque pur.

Avec l'eau, on peut avoir de même, au lieu de la réaction (*B*), la suivante :

$$2AzO^2 + H^2O = AzO^3H + AzO^2H.$$

L'acide nitreux se décompose en régénérant de l'oxyde azotique et l'on a :

$$3AzO^2H = AzO^3H + 2AzO + H^2O.$$

Ce cycle d'opérations peut encore se prolonger. On voit donc qu'on peut obtenir, soit de l'acide nitrique (*B*), soit du nitrate, soit un mélange de nitrate et de nitrite (*C*). La figure 212 donne la disposition schématique d'une fabrique d'acide nitrique et de nitrates d'après le processus qui vient d'être indiqué.

Cependant, en pratique, tout ne se passe pas aussi rigoureusement et les réactions sont en réalité plus complexes. L'oxydation de l'oxyde azotique AzO ne s'effectue pas intégralement et il se forme toujours une certaine quantité d'anhydride azoteux Az^2O^3. Les vapeurs nitreuses absorbées ne donnent donc pas un mélange à molécules égales de nitrate et de nitrite, mais toujours un excès de ce dernier.

En somme, la production de l'acide nitrique ou des nitrates d'après ce processus comprend deux sortes d'opérations : l'*obtention* d'oxydes d'azote dilués dans l'air, et l'*utilisation*, après transformation, de ces oxydes d'azote.

Obtention des oxydes d'azote. — D'après A. Guye, si l'on considère un certain volume d'air traversant un four à oxydation d'azote, porté à la température de l'arc et se refroidissant ensuite jusqu'à la température ordinaire, on peut distinguer quatre périodes distinctes :

a) La première correspond au passage brusque, quoique partiel, de l'air à plus de 3.000° de température. A partir de 1.500° environ, l'oxyde azotique AzO prend naissance au contact des éléments de l'air. Plus la température est élevée, plus la concentration des gaz en AzO augmente. Lorsque le gaz initial est humide, ce qui est presque toujours le cas de l'air atmosphérique, il est probable qu'une petite quantité de AzO prend naissance par la réaction équilibrée entre l'azote et la vapeur d'eau, d'après la formule :

$$Az + H^2O = AzO + 2H.$$

En même temps, la vapeur d'eau présente dans l'air se dissocie

en ses éléments. On conçoit donc que l'hydrogène et l'oxygène ainsi libérés puissent agir de deux façons opposées, soit en diminuant la concentration en oxyde azotique par suite de l'effet réducteur de l'hydrogène sur ce gaz, soit au contraire en l'augmentant par suite de l'élévation de la concentration en oxygène, avec déplacement de l'équilibre $Az + O \rightleftarrows AzO$ dans le sens direct. D'après les expériences de A. Guye, la présence dans l'air d'un excès de vapeur d'eau diminue la concentration et la production en oxydes d'azote du mélange initial. De là l'utilité pratique de travailler sur des gaz aussi secs que possible.

b) La seconde période correspond au premier stade de refroidissement, qui s'étend de la température de l'arc, soit 3.000° et plus, jusqu'à 1.200° environ. Si ce refroidissement ne s'effectue pas presque instantanément, cette période est caractérisée par la rétrogradation de l'oxyde azotique en ses éléments, oxygène et azote. On n'évite jamais entièrement cette rétrogradation, mais elle est négligeable au-dessous de 1.200°, température qui marque pratiquement la limite des équilibres chimiques vrais et des faux équilibres.

c) La troisième période correspond au second stade de refroidissement, qui est compris entre 1.200° et 550° environ; elle n'est pas caractérisée par des actions chimiques importantes.

d) La quatrième période correspond au troisième et dernier stade de refroidissement des gaz oxydés ; elle est comprise entre 550° et la température ordinaire. Elle est caractérisée par les divers équilibres d'oxydation de l'oxyde azotique en anhydride azoteux et peroxyde d'azote, qu'il se produise soit des oxydations successives de AzO en Az^2O^3, puis de Az^2O^3 en AzO^2, soit une oxydation de AzO en AzO^2 ou Az^2O^4 avec formation ultérieure de Az^2O^3 par addition de AzO ou AzO^2. La première hypothèse est plus généralement admise, mais les deux séries de réactions peuvent se produire simultanément. Quoi qu'il en soit, avec des gaz à faible teneur en oxydes d'azotes, soit de 1 à 2 % en volume calculés en AzO, il s'établit à la température ordinaire un équilibre définitif dans lequel subsistent ensemble du peroxyde d'azote Az^2O^4, de l'oxyde azotique AzO et très probablement aussi de l'anhydride azoteux Az^2O^3.

Les proportions de ces divers gaz en équilibre dans le mélange provenant des fours électriques et refroidis à la température ordinaire varient naturellement avec la concentration de l'azote entré en combinaison. Pour des teneurs correspondant à 1 % d'oxyde d'azotique en volume, on peut admettre, d'après les observations de Guye, que le gaz AzO libre représente environ 10 à 20 % du mélange gazeux; le reste comprend presque exclusivement du peroxyde d'azote dont les 9/10es sont à l'état de AzO^2 et 1/10e environ à l'état de Az^2O^4; l'anhydride azoteux Az^2O^3 libre ne représente qu'une très faible fraction du mélange.

En résumé, les équilibres principaux qui se produisent, dans une proportion plus ou moins accentuée, au sein des gaz nitreux sortant des arcs et ramenés à la température ordinaire sont assez nombreux. Ils peuvent être représentés de la façon suivante :

$$2AzO + O \rightleftarrows Az^2O^3;$$

$$AzO + AzO^2 \rightleftarrows Az^2O^3 \quad \text{ou} \quad 2AzO + Az^2O^4 \rightleftarrows 2Az^2O^3;$$

$$Az^2O^3 + O \rightleftarrows Az^2O^4 \rightleftarrows 2AzO^2.$$

La présence de la vapeur d'eau contenue dans l'air peut elle-même donner naissance aux réactions ci-après :

$$Az^2O^3 + H^2O = 2AzO^2H;$$

$$3AzO^2H = AzO^3H + 2AzO + H^2O;$$

$$Az^2O^4 + H^2O \rightleftharpoons AzO^2H + AzO^3H.$$

La grande dilution des oxydes d'azote et leur équilibre entre eux expliquent les difficultés pratiques qu'on a dans l'industrie à faire absorber par l'eau et même par l'acide sulfurique tous les oxydes produits. L'oxydation de l'oxyde azotique en anhydride azoteux ou en peroxyde d'azote est en effet d'autant plus lente que la dilution de AzO augmente. Si la concentration de AzO passe, par exemple, de 0,1 % à 0,01 %, les vitesses de transformation de cet oxyde en Az^2O^3 ou AzO^2 seront 1.000 ou 10 fois plus petites et, inversement, en comprimant les gaz, on augmentera dans de très fortes proportions les réactions d'oxydation.

Rendement. — Cette influence de la pression nous conduit à la question du *rendement*. Celui-ci varie suivant de nombreux facteurs dont les principaux sont :

1° La *pression ;*

2° La *température ;*

3° L'*intensité du courant ;*

4° La *nature des arcs.*

Un nombre considérable d'expériences ont été faites, au cours de ces dix dernières années, en vue de l'augmenter. Malheureusement, la comparaison entre les différentes recherches est très difficile. Il en est de même des conclusions à tirer en dehors des règles générales, car, en outre des facteurs essentiels de rendement qui viennent d'être indiqués, il faut tenir compte de la proportion des gaz dans le mélange initial et de leur vitesse à travers l'arc, de la forme et de la longueur de la flamme, des dimensions de la chambre d'oxydation, du remplissage plus ou moins parfait de celle-ci par les arcs, de la position et de la grandeur des électrodes, du diamètre et de l'emplacement des orifices d'entrée et de sortie des gaz, etc. La question est donc extrêmement complexe et chaque type de four nécessite une étude préparatoire avant de satisfaire aux conditions pratiques de rendement maximum.

La *température* joue un rôle très important dans le rendement obtenu. D'après les auteurs qui admettent que la combustion de l'azote est due uniquement à la haute température réalisée dans l'arc électrique, cette dernière a pour effet d'ioniser les gaz et de les rendre ainsi aptes à entrer en combinaison. La réversibilité de la réaction a une limite d'autant plus élevée que la température est elle-même plus haute. On a établi par le calcul et démontré par l'expérience qu'aux environs de 2.000° la proportion d'oxyde d'azote formé est de 1 % environ, alors qu'elle atteint 5 % à 3.000°. De même, l'équilibre est d'autant plus rapidement atteint que la température des fours est plus élevée. Les chiffres renfermés dans le tableau ci-dessous donnent les valeurs des concentrations d'équilibre en oxyde azotique AzO dans l'air, sous la pression atmosphérique ; en regard des valeurs observées expérimentalement sont inscrites les valeurs calculées par les formules d'interpolation de la mécanique chimique :

TEMPÉRATURES ABSOLUES (1)	AzO CALCULÉ %	AzO OBSERVÉ %
1.500°	0,10	»
1.811	0,35	0,37
2.033	0,67	0,64
2.195	0,98	0,97
2.580	2,04	2,05
2.675	2,37	2,23
3.200	4,43	5

(1) La température absolue est égale à la température observée dans les appareils plus 273°.

On voit nettement que, plus la température des gaz est haute, plus la teneur en oxyde d'azote est élevée.

Un autre facteur important du rendement est la *stabilité des arcs* qui jaillissent à l'intérieur du four. La chambre d'oxydation doit être aussi remplie que possible par ces arcs, mais il faut éviter le brassage mécanique de la masse gazeuse qui aurait justement pour effet de diminuer la stabilité des arcs. Aux températures très élevées, soit de 2.500 à 3.600° environ, des fours à arc, la vitesse des molécules gazeuses est si grande et leur mélange par diffusion si rapide qu'il est superflu d'assurer ce dernier au moyen d'un brassage. Dans les fours les plus récents, on cherche même à maintenir l'arc immobile ; cela a pour résultat de lui conserver sa stabilité et, d'autre part, d'augmenter son contact avec le gaz. C'est qu'en effet l'arc électrique a une nature particulièrement instable ; un courant d'air très faible l'allonge et menace de l'éteindre ; en dispersant les ions, il diminue sa stabilité. D'une façon générale, toute cause tendant à faciliter l'ionisation dans le milieu gazeux séparant les électrodes aidera au maintient de l'arc. Les arcs courts et traversés par des courants intenses sont beaucoup plus stables que les arcs longs et de faible intensité.

La *nature du courant* intervient également. Avec le courant continu, l'arc est régulier et la température constante. Avec le courant alternatif, l'arc est coupé, donc éteint, à chaque changement de sens ; il y a donc deux fois plus d'arrêts que le nombre représentant la fréquence du courant. Comme le temps d'arrêt n'est pas nul, il en résulte une série de refroidissements des électrodes ; or,

pour que l'arc puisse subsister, il faut que les deux électrodes soient maintenues à l'incandescence ; de ce fait la *fréquence* du courant employé peut avoir une grande importance pratique.

A ce titre, les fours à grand développement d'arcs, c'est-à-dire à *forte intensité* (plusieurs centaines de kilowatts), sont les plus avantageux quant au rendement, car, toutes conditions égales, la stabilité de l'arc peut être assurée avec de plus faibles voltages. Ils sont aussi plus simples de construction et facilitent les grandes installations.

L'intensité joue un rôle important. Une tension élevée et une faible intensité qui, comme on le sait, caractérisent la production des effluves ou décharges obscures, donnent surtout naissance à de l'ozone par la polymérisation de l'oxygène ; la quantité d'azote oxydée et transformable ensuite en acide nitrique est très faible. Si l'on augmente la densité de courant, on a des étincelles et l'on obtient des oxydes d'azote. Plus on la fait croître ensuite, plus on a des arcs à flamme longue en même temps que croît le rendement en oxydes d'azote.

Cependant, dans la pratique courante le rendement ne croît pas indéfiniment avec la longueur de l'arc ; à mesure que l'on augmente, à débit gazeux constant, la longueur de l'arc, c'est-à-dire qu'on opère avec des puissances électriques de plus en plus grandes, les gaz arrivent à leur teneur maximum en oxydes d'azote avant d'avoir traversé toute la chambre d'oxydation ; ils restent un certain temps en contact avec l'arc, à partir de ce moment, sans qu'il en résulte un accroissement du rendement. La courbe du rendement en fonction de la longueur de l'arc, c'est-à-dire de sa puissance, toutes choses égales d'ailleurs, a donc une partie ascendante, un maximum, puis une partie descendante. Cela explique les résultats contradictoires de rendement obtenus par les divers expérimentateurs pour des longueurs croissantes d'arc ; les uns étaient dans les conditions de la branche ascendante et les autres dans celles de la branche descendante. Il résulte de ce qui précède que le rendement maximum en AzO ne sera atteint que si les gaz arrivent à leur teneur limite en oxydes d'azote au moment précis où ils sortent de la chambre d'oxydation ; cette condition nécessite le remplissage aussi complet que possible de la chambre d'oxydation par la flamme de l'arc.

Cette flamme est réalisée de différentes façons suivant les fours. On emploie des arcs rectilignes, en éventail, en disque, rotatifs (v. p. 3 et suiv.). L'emploi de champs magnétiques ordinaires ou tournants permet d'obtenir ces résultats en mettant en mouvement les arcs à l'intérieur des chambres d'oxydation. Les fours à arcs de faible durée ou étincelles ne paraissent pas avoir eu de succès, témoins ceux de Bradley et Lovejoy d'une part (Niagara Falls) et ceux de la « Badische Anilin and Soda Fabrik » de Nuremberg, aujourd'hui discrédités. Cependant, d'après A. Guye, l'étincelle de forme crépitante permettrait de satisfaire d'une façon très satisfaisante au dispositif chaud froid qui est la condition essentielle de récupération des oxydes d'azote formés aux températures élevées des décharges électriques : d'une part elle porte les molécules gazeuses placées sur son passage à une très haute température et, d'autre part, elle permet un refroidissement brusque de la masse gazeuse environnante qui vient d'être soumise à son action.

L'influence de la *pression* s'exerce en faveur du rendement, c'est-à-dire que celui-ci augmente avec elle. En faisant passer de l'air aussi lentement que possible dans un arc à courant continu, on constate qu'à 100 millimètres de mercure, la proportion atteint à peine 5 $^0/_0$ d'oxydes d'azote. En doublant la pression, soit à 200 millimètres de mercure, on obtient 8,5 $^0/_0$ d'oxydes d'azote; entre 300 et 500 millimètres, on obtient 9,5 $^0/_0$. Au-dessus de ces dernières pressions, le rendement baisse à nouveau.

La *composition initiale des gaz*, c'est-à-dire leur richesse plus ou moins grande en oxygène, joue également un rôle, bien qu'en pratique on paraisse en avoir tenu à peine compte. Le remplacement de l'air par un mélange d'oxygène et d'azote à volumes égaux permet d'obtenir, toutes autres conditions égales, une augmentation de 25 $^0/_0$ environ du rendement. Qu'on opère dans un courant de gaz chauds, refroidis ou dans l'air liquide lui-même, on constate cet accroissement du rendement avec l'augmentation de la richesse en oxygène du mélange traversant l'arc. Mais cette augmentation n'est peut-être pas en rapport avec la dépense occasionnée par l'emploi partiel de l'oxygène pur, et c'est sans doute le point de vue économique qui a empêché d'obtenir pratiquement les efforts tentés dans ce sens.

Comme pour la longueur de l'arc, le rendement croît, passe par un maximum M (*fig.* 213) et décroît pour des débits gazeux croissants, c'est-à-dire avec la *vitesse des gaz*. Le maximum, qui correspond au meilleur rendement des appareils, varie cependant d'un four à l'autre et, pour le même four, avec les conditions électriques et physiques de fonctionnement telles que la puissance électrique appliquée, la périodicité du courant, la nature et la longueur des arcs, la position des électrodes, la façon dont s'effectue le refroidissement, etc. La concentration des gaz, dans un même appareil, diminue avec l'accroissement du débit; celle qui correspond au maximum de rendement obtenu en volume est bien inférieure à la concentration limite des mêmes gaz. Aussi, comme le rendement en concentration joue dans l'industrie un rôle plus important que celui du rendement en volume, on se contente d'un rendement en volume inférieur au maximum M, celui correspondant à N par exemple, pour réaliser une concentration plus élevée des gaz. D'après Guye, cela aurait l'avantage de simplifier le mode de la récupération ultérieure des oxydes d'azote.

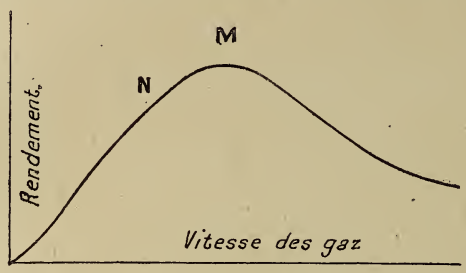
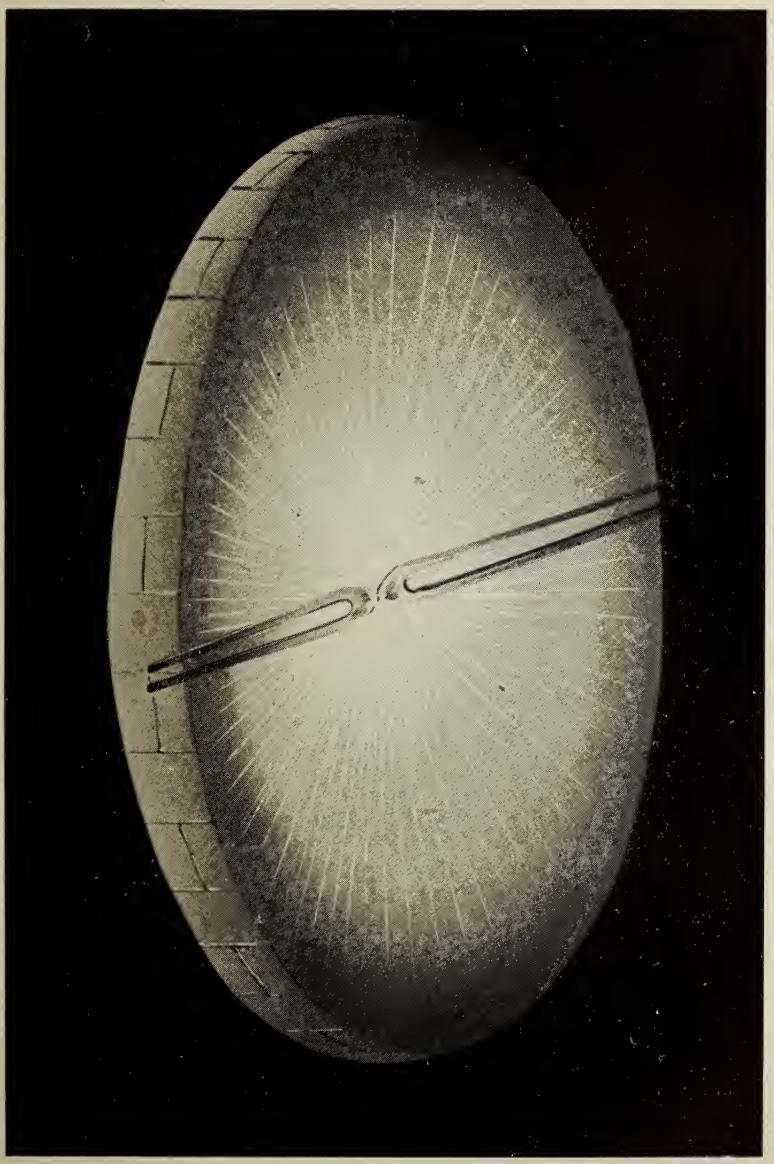


Fig. 213. — Influence de la vitesse des gaz sur le rendement en oxydes d'azote.

Transformation des oxydes d'azote en produits industriels. — 1° *Acide nitrique dilué ou concentré.* — Il est facile d'obtenir directement de l'*acide nitrique aqueux* en faisant réagir les gaz des fours avec l'eau. Dans ce but, en sortant des chambres d'oxydation, les gaz traversent une ou plusieurs tours remplies de morceaux de quartz et dans lesquelles existe une circulation d'eau de haut en bas, c'est-à-dire en sens inverse de celle des gaz. On obtient ainsi, à la base de la première tour, un acide à la teneur de 25 à 30 %. L'absorption des oxydes d'azote par l'eau est à peu près complète. On a la réaction :

$$Az^2O^4 + H^2O = AzO^3H + AzO^2H.$$



Flamme électrique en disque (3 mètres de diamètre pour un four de 4.000 kw.) du four Birkeland-Eyde.

Cette réaction est immédiatement suivie, comme nous l'avons vu (p. 489), de la décomposition de l'acide nitreux d'après la formule :

$$3AzO^2H = AzO^3H + 2AzO + H^2O.$$

Si le gaz AzO est ensuite réoxydé de telle sorte qu'avec des appareils suffisamment développés les réactions précédentes aient le temps de se reproduire plusieurs fois (circuit fermé), il semble qu'on puisse absorber la totalité des oxydes d'azote sous forme d'acide nitrique.

Industriellement, on peut obtenir, par l'absorption par l'eau, un acide à 40 % d'acide nitrique même en partant de gaz très pauvres en oxyde d'azote. A partir de cette teneur, la concentration n'augmente pour ainsi dire plus par le passage de nouvelles quantités de gaz chargés d'oxydes d'azote à travers les tours et on ne fait qu'entraîner de l'acide à 40-41 %. Cela est dû à ce que l'air ordinaire dont on fait usage contient lui-même de la vapeur d'eau et apporte, à partir de ce point, une quantité d'eau égale à celle qu'il emporte. Donc, pour obtenir un acide concentré à 60 ou 65 %, il est nécessaire que les gaz des fours soient convenablement desséchés avant leur entrée dans la première tour d'absorption ; dans ces conditions, on peut, par simple entraînement de vapeur d'eau, faire monter la teneur de l'acide aqueux de 33 % à 65 %, le contact s'effectuant très bien entre les gaz secs et l'acide des tours. On obtient ainsi *directement* de l'acide nitrique concentré.

On peut aussi récupérer directement les vapeurs nitreuses sous forme d'acide concentré au moyen de l'acide sulfurique concentré, suivant l'une des deux réactions ci-après :

$$Az^2O^4 + SO^4H^2 = AzO^3H + SO^5AzH\,;$$
$$Az^2O^3 + SO^4H^2 = H^2O + 2SO^5AzH.$$

En n'introduisant dans les appareils que la quantité d'eau théoriquement nécessaire, soit une molécule d'eau pour deux atomes d'azote combinés à l'oxygène, et si l'on distille l'acide nitrique formé pour remettre en service l'acide sulfurique, on récupère la presque totalité des oxydes d'azote à l'état d'acide nitrique concentré.

L'acide nitrosulfurique SO^5AzH additionné d'acide nitrique

AzO^3H est une masse solide qui peut être utilisée telle quelle pour la fabrication de l'acide sulfurique (tour de Gay-Lussac) par la méthode des chambres de plomb.

On peut également l'employer à la production des superphosphates.

La concentration de l'acide aqueux par voie *indirecte* a pris depuis peu une certaine importance. La conduite de cette opération présentant d'assez grandes difficultés, on a préconisé de nombreux déshydratants tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, le nitrate de chaux, le bisulfate de soude. Le nitrate de chaux, en particulier, est d'un emploi très pratique. On fait réagir cette substance additionnée d'acide sulfurique concentré et en proportions théoriques sur l'acide nitrique ordinaire : le produit liquide, essoré, est de l'acide concentré. D'après les essais effectués, deux traitements successifs par le nitrate de chaux conduisent facilement de l'acide à 40 % AzO^3H à l'acide nitrique à 95 %, presque sans aucune perte à l'état de vapeurs nitreuses. La régénération du nitrate de chaux à l'état anhydre est des plus faciles à l'aide de la chaleur perdue des tours d'oxydation.

2° *Nitrites.* — Les nitrites sont surtout utilisés dans les industries tinctoriales. On peut les obtenir à partir des gaz du four en faisant réagir sur ceux-ci des alcalis (soude) avant que la totalité des oxydes d'azote aient été ramenés à la température ordinaire, soit à 300° environ. Il se forme alors surtout du nitrite d'après la formule :

$$4AzO + 2NaOH = 2AzO^2Na + Az^2O + H^2O.$$

Une partie de l'azote est perdue à l'état de Az^2O.

Un autre procédé pour la fabrication du nitrite de soude consiste à faire absorber par un lait de chaux les gaz des fours refroidis. On obtient ainsi un mélange de nitrate et de nitrite de chaux qu'on traite par du sulfate de sodium ; il se produit de la sorte du nitrate de potassium et du nitrite de sodium.

On filtre, et les solubilités différentes des deux corps permettent de les récupérer isolément par cristallisation.

3° *Nitrate de chaux.* — Le nitrate de chaux, employé surtout en agriculture, est obtenu généralement en neutralisant l'acide

nitrique faible par du carbonate de calcium; comme celui-ci est hygroscopique, on obvie à cet inconvénient en lui incorporant une certaine quantité de chaux libre; on obtient ainsi un nitrate basique, beaucoup moins hygroscopique que le nitrate neutre et répondant approximativement à la composition suivante :

Acide nitrique	50,25 %
Chaux	26
Eau de constitution	23,5
Magnésie, silice, etc	0,3

Pratiquement, on verse l'acide nitrique dans de vastes cuves en granite remplies de calcaire; le nitrate se forme rapidement. La solution est conduite dans de grandes chaudières chauffées par les gaz sortant des fours et où l'on concentre la solution au degré convenable; on la coule dans des moules où, par refroidissement, elle constitue des blocs solides. L'industrie chimique utilise ces blocs tels quels, mais pour les besoins agricoles on doit les broyer; cette opération s'effectue dans des appareils connus; la pesée et la mise en barils se font ensuite automatiquement. Dans les usines de fabrication, un service d'analyse fonctionne constamment afin de s'assurer que le produit fabriqué titre au moins 13 % d'azote; comme chaque baril contient 100 kilogrammes, les usines garantissent la livraison de 13 kilogrammes d'azote par baril.

Procédé Schlœsing. — Th. Schlœsing a imaginé un procédé très ingénieux qui a pour but de fabriquer *directement* du nitrate de chaux sans passer par l'intermédiaire de l'acide nitrique et consistant à faire absorber à chaud et à sec les oxydes d'azote par des bases fixes.

Dans ce but, l'air qui doit passer aux fours, tels que les fours Birkeland-Eyde, est d'abord desséché. A cet effet, il traverse deux tours dans lesquelles coule de l'acide sulfurique. Puis il entre aux fours, d'où les gaz contenant l'azote partiellement oxydé sortent à une température de 900 à 1.000°.

Après avoir perdu une grande partie de leur chaleur, utilisée comme on le verra plus loin, les gaz pénètrent vers 350° dans une série de chambres d'absorption contenant des agglomérés de chaux vive. Les chambres sont parfaitement protégées contre le

refroidissement; les températures convenables s'y maintiennent aisément.

Il y a huit chambres (on peut n'en avoir que six) en série. Quand la chambre d'entrée des gaz n'absorbe plus les vapeurs nitreuses, on la sépare, on en retire le produit qu'elle renferme, on la remplit d'agglomérés de chaux neuve et on la fait rentrer, en queue, dans le circuit.

Les gaz sortent de la dernière chambre encore bien chauds. Ils ne contiennent plus alors de vapeurs nitreuses; l'absorption de ces vapeurs dans les chambres est intégrale.

La chute de température des gaz sortant des fours entre à 900°-1.000° et 350° environ, est mise à profit pour chauffer un courant de gaz auxiliaires; celui-ci est fourni par une portion des gaz sortant de la dernière chambre et qui sert à dessécher et déshydrater les agglomérés de chaux, lesquels consistent d'abord, au moment où l'on vient de les faire, en agglomérés de chaux éteinte, et à en faire des agglomérés de chaux vive; ce courant peut même décarbonater et transformer en agglomérés de chaux vive des agglomérés de carbonate de chaux.

A mesure qu'ils sont préparés, les agglomérés de chaux vive sont introduits dans les chambres en cours de remplissage.

Le reste des gaz sortant de la dernière chambre est employé à concentrer, dans une tour, l'acide sulfurique qui a pris l'humidité de l'air se rendant aux fours et à ramener cet acide au titre voulu.

Le produit fabriqué est du nitrate de chaux, exempt de nitrite, titrant de 14 à 15 % d'azote.

Relativement aux cristallisations, ce procédé d'absorption par voie sèche est très économique par rapport aux procédés par voie humide.

Un autre avantage important qui lui est propre résulte de ce qu'il ne laisse pas perdre la moindre quantité d'azote oxydé. Enfin cette opération ne demande qu'un matériel très simple et entraîne par suite une notable économie dans les installations industrielles.

4° *Nitrates divers.* — Le *nitrate d'ammoniaque*, employé surtout pour la fabrication des poudres de guerre et des explosifs de sûreté

(grisoutines, poudres Favier), est préparé dans les usines électrochimiques en mettant en contact l'acide nitrique avec l'ammoniaque.

Cette dernière est retirée principalement de la cyanamide (p. 526). La solution de nitrate passe au filtre-presse, se concentre, passe au cristallisoir et finalement est séchée au centrifugeur. On obtient ainsi un produit très pur qui n'est généralement pas atteint par les autres méthodes industrielles. Le rendement est de 96 à 98 % de ce qu'indique la théorie.

Les *nitrates alcalins* et le *nitrate de chaux* peuvent être également préparés en partant des chlorures. A. Guye a en effet démontré qu'en opérant avec certaines précautions on peut transformer presque quantitativement l'acide nitrique en nitrate de soude et acide chlorhydrique; les procédés synthétiques sont ainsi en mesure de concurrencer le nitrate de soude naturel du Chili. La transformation du chlorure de calcium en nitrate s'effectue de la même façon et, même à 100°, on peut utiliser 85 % de l'acide nitrique employé. On a les deux réactions parallèles suivantes :

$$ClNa + AzO^3H = AzO^3Na + ClH$$

et

$$Cl^2Ca + 2AzO^3H = (AzO^3)^2Ca + 2ClH.$$

5° *Peroxyde d'azote pur.* — La récupération directe du peroxyde d'azote présente un grand intérêt pour l'industrie des explosifs, les mélanges de ce corps avec diverses substances organiques donnant naissance à des explosifs puissants. Ces derniers, encore peu étudiés, n'en sont pas moins intéressants et seront certainement utilisés avec succès lorsque l'obtention du peroxyde d'azote se fera à un prix de revient suffisamment bas.

La transformation du peroxyde d'azote liquide impur en peroxyde pur Az^2O^4 par le passage d'oxygène dans les fours d'oxydation, ou par la transformation de Az^2O^4 en Az^2O^3 par l'oxyde AzO se fait pratiquement sans difficultés. Les gaz liquéfiés, Az^2O^4 et Az^2O^3, convenablement desséchés, n'exercent aucune action chimique sur la plupart des métaux usuels constituant les récipients qui les contiennent. L'emploi, le transport et le maniement de ces gaz dans des récipients métalliques ne présentent aucune difficulté.

Les applications de l'acide nitrique et de ses dérivés dans les différentes branches de l'industrie montrent l'importance de ces substances et l'utilité de la fabrication de l'acide nitrique synthétique.

§ II. — FOURS ET PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Les principaux fours utilisés industriellement pour la fabrication électrochimique de l'acide nitrique à l'aide des éléments de l'air sont ceux de Birkeland-Eyde et Schönherr, employés aux usines de la *Société de l'Azote*, celui de Pauling, employé dans différentes usines allemandes, autrichiennes et italiennes; et celui de Guye. Les autres appareils et procédés décrits plus loin ont été utilisés, mais la plupart ne paraissent pas être encore sortis de la période des essais industriels.

Four Birkeland-Eyde. — Cet appareil, dont il a été établi plusieurs modèles à la suite des perfectionnements apportés depuis le début de la fabrication, est actuellement celui qui paraît donner les meilleurs résultats. Les usines de la *Société de l'Azote*, établies en Norvège, l'utilisent sur une grande échelle. Une de ses caractéristiques est dans le mode de soufflage magnétique de l'arc. On sait que si l'on fait jaillir un arc entre deux électrodes interposées entre les pôles d'un électro-aimant, il est dévié. Tandis qu'avec le courant continu, la décharge ne s'étale que d'un côté de l'axe des électrodes, avec le courant alternatif elle se produit au-dessus et au-dessous et, si la fréquence du courant est suffisante, elle donne l'image d'une nappe de feu (pl. XXXIV); dans les fours Birkeland-Eyde de 4.000 kilowatts, elle atteint 3 mètres de diamètre.

La formation de ces disques s'explique d'ailleurs aisément. Au début, entre les deux électrodes, jaillit un arc très court, facile à déplacer par le champ magnétique. Cet arc s'allongeant, sa résistance augmente et devient telle que la tension aux électrodes suffit pour amorcer un nouvel arc. La résistance de ce dernier étant très faible, l'arc allongé se trouve éteint.

La chambre d'oxydation est constituée par un cylindre très aplati (*fig.* 214) dont la hauteur n'est que de 8 à 10 centimètres.

Les parois sont en matériaux réfractaires et le tout est protégé par une armature métallique. Le revêtement est percé d'une série d'ouvertures par où passe l'air extérieur avant de pénétrer dans la chambre de réaction.

De là, les oxydes d'azote formés s'échappent par un canal

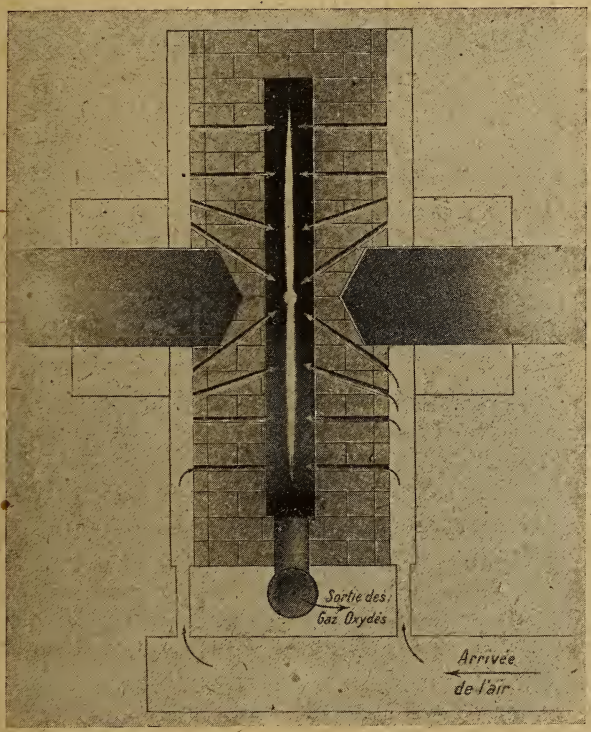


Fig. 214. — Four Birkeland-Eyde : coupe verticale schématique montrant la circulation des gaz.

collecteur périphérique. Les électrodes, constituées par des cylindres allongés et creux (15 millimètres de diamètre) sont refroidis intérieurement par une circulation d'eau. Elles ne sont pas représentées sur la fig. 214 et sont dirigées à peu près perpendiculairement au plan des électro-aimants; elles sont séparées l'une de l'autre par une distance de 1 centimètre environ. Leur durée est

de trois ou quatre semaines et leur remplacement ne demande guère plus d'un quart d'heure.

La température de la flamme de l'arc atteint de 3.000 à 3.500° C. Le refroidissement s'effectue partiellement par le mélange des gaz oxydés avec de l'air en excès qui n'a pas été fortement chauffé. A leur sortie du four, les oxydes d'azote ont ainsi une température de 850° C. environ.

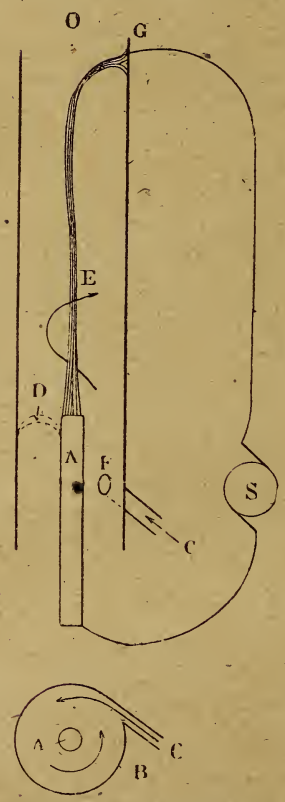


Fig. 215. — Schéma du four Schönherr : coupes schématiques verticale et horizontale.

Les fours (pl. XXXV) sont alimentés par un courant de 5.000 volts. Le champ magnétique des électro-aimants est fermé à la base et comprend 4.000 à 5·000 lignes de force par centimètre carré, au centre. L'air arrive dans les appareils à raison de 40 litres par kilowatt et par minute ; la concentration résultante en oxydes d'azote (calculée en AzO) est de 1 à 1,5 % en volume. Les revêtements, grâce à l'air en excès, ne sont pas soumis à une température supérieure à 700° C. et durent de quatre à six mois. La construction des fours n'est pas onéreuse et ne dépasserait pas 25.000 francs pour un four de 2.000 kilowatts. Ils sont d'une grande régularité de fonctionnement et d'une conduite aisée. Quant au rendement, dans les fours les plus récents, il atteindrait 600 kilogrammes d'acide nitrique par kilowatt-an.

Four Schönherr. — Le principe du procédé Schönherr repose sur la circulation des gaz à traiter le long d'un arc électrique de grande longueur et brûlant tranquillement de façon que l'arc soit entouré d'une enveloppe gazeuse en mouvement. L'appareil utilisant ce principe est représenté schématiquement par les fig. 215-216 et en coupe verticale par la fig. 217.

Un tube métallique A constitue l'un des électrodes d'arrivée du courant; l'autre électrode est formée d'une tige B, concentrique au tube A. L'arc a une tendance à jaillir en D. Si un courant d'air parcourt l'espace compris entre les deux électrodes, il aura pour effet de déplacer l'arc vers le haut, puis de le souffler. Si ce courant d'air se déplace en spirale, c'est-à-dire s'il est de forme hélicoïdale, l'arc n'est pas soufflé; on arrive à ce résultat au moyen d'une buse C disposée obliquement et tangentiellement à la partie inférieure de l'appareil. Dans ces conditions l'arc s'allonge, se localise dans l'axe du tube en E, devient filiforme et conserve une grande fixité.

En parcourant l'espace vertical compris entre F et G, à l'intérieur du tube C, l'air s'échauffe; devenu suffisamment conducteur, il se laisse traverser par l'arc et celui-ci se termine dans la région G, en un point du tube dont la position varie peu en hauteur, mais se déplace latéralement en tournant à l'intérieur de B. En supposant l'œil d'un observateur en O, dans l'axe du tube, il verrait ainsi un rayon tourner autour du centre A de la circonférence B. La vitesse de ce mouvement de rotation dépend de celle du courant d'air ascendant, mais il n'y a que la partie supérieure termi-

FIG. 217. — Four Schönherr : coupe verticale d'un appareil de 600 chevaux.

nale de la flamme qui soit animée. Cependant, si l'introduction de l'air dans l'appareil se fait par une seule buse, l'arc tourbillonne un peu et produit optiquement l'effet d'une corde tendue qui vibre en présentant des nœuds et des ventres. Mais la flamme de l'arc acquiert une rigidité complète si l'introduction de l'air se fait à l'aide de plusieurs buses placées symétriquement : les effets des courants en hélice ainsi créés s'ajoutent.

Ce dispositif permet d'amener au contact de l'arc des quantités importantes de gaz à oxyder dans un temps très court. De plus, par suite de la grande longueur de l'arc et du renouvellement des surfaces dû à la nature même du mouvement tourbillonnaire, on peut multiplier aisément les contacts des gaz et de la flamme électrique. Enfin, chaque particule d'air ayant traversé l'arc est subitement et énergiquement refroidie par la masse d'air environnante ; celle-ci, relativement froide, se trouve immédiatement et intimement mélangée avec les gaz oxydés dès leur sortie de l'arc. Ces avantages se traduisent pratiquement par une augmentation de la teneur des gaz sortants en oxydes d'azote, un rendement thermique élevé et une grande capacité de production du four malgré ses dimensions relativement réduites.

La fixité de l'arc est telle qu'il n'a pas besoin d'être rallumé souvent si l'appareil est de bonne construction. Les arrêts n'ont lieu que par des variations brusques et importantes dans l'arrivée de l'air, quand il se produit des courts-circuits sur la ligne ou quand, pour des causes diverses, la tension baisse notablement. Les courbes de variations de tension et d'intensité sont des sinusoïdes très régulières, comme le montrent les figures 218 à 220 qui se rapportent respectivement à la tension d'un arc ordinaire (lampe d'éclairage), d'un arc de four Birkeland-Eyde et d'un arc de four Schönherr. Cette grande régularité de marche est la principale raison du rendement élevé du four Schönherr, qui est de 92 à 96 %.

Les fours industriels (pl. XXXVI) dont la puissance varie entre 500 et 1.000 chevaux suivant la puissance des usines, ont des longueurs d'arc atteignant 5 mètres de longueur (four de 600 HP ou 442 kilowatts). La figure 216 donne la coupe schématique d'un four dont le fonctionnement se comprend aisément. Une des élec-

trodes est un tube en cuivre refroidi, isolé électriquement de la masse du four et relié à l'un des pôles de la source d'énergie électrique. Au centre se trouve un noyau en fer de hauteur égale et qu'on peut remplacer aisément. La durée de ce noyau est de 2.000 heures environ; comme dans le four Birkeland-Eyde, son remplacement demande 15 minutes.

La seconde électrode est constituée par un tube vertical en acier dont la longueur varie suivant la puissance absorbée et qui est relié électriquement à la masse métallique du four.

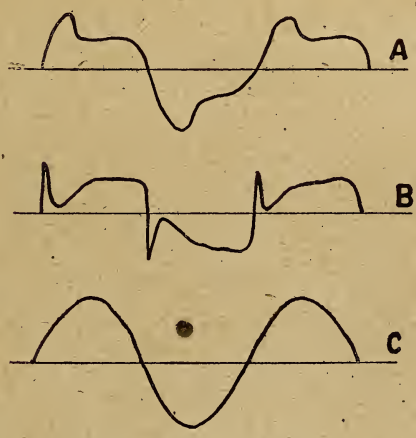


Fig. 218 à 220. — Oscillogrammes de la tension dans l'arc d'une lampe d'éclairage ordinaire (A), l'arc du four Birkeland-Eyde (B) et l'arc du four Schönherr (C).

Pour l'allumage, on provoque un court-circuit entre l'électrode et le tube au moyen d'une baguette. Par suite de la pression exercée par l'air, l'arc s'allonge jusqu'au sommet. Pour éviter la détérioration des points d'attache supérieurs, on établit en cette partie du tube une circulation d'eau. Ce dispositif est très efficace, car on ne change la partie supérieure que tous les quatre mois. La tension de l'arc varie entre 5.000 et 7.000 volts, suivant la longueur. Trois regards vitrés permettent de surveiller le fonctionnement du four.

Le mouvement tourbillonnant de l'air s'effectue très aisément, en introduisant l'air tangentiellement. Le réglage de ce débit se fait à la main. L'air entrant dans le four s'échauffe au contact du tube et pénètre dans la chambre d'oxydation. A leur sortie, les gaz sont à 1.200°, température à laquelle aucune dissociation ne se produit plus.

D'après Schönherr, l'énergie absorbée par son four est répartie comme suit entre les divers éléments de l'appareil, lors de la production des oxydes :

Formation des oxydes d'azote	3 %
Pertes dans les refroidisseurs d'électrodes	40
— par rayonnement	17
Récupération dans les chaudières	30
Pertes dans les réfrigérants	10

Un des principaux avantages de cet appareil est sa simplicité de construction qui entraîne une économie importante; tous les organes délicats nécessités par l'emploi d'un champ magnétique sont en effet supprimés. Sa conduite est facile, mais sa constance est moins parfaite que celle des fours Birkeland-Eyde. Son rendement serait un peu supérieur à celui de ce dernier. Il est utilisé par plusieurs grandes sociétés industrielles, en particulier par la société *Badische Anilin und Soda* et la *Société de l'Azote;* à l'usine de nitrates de Saaheim (Norvège), qui appartient à cette dernière, sont installés soixante-dix fours Schönherr de 900 kilowatts chacun environ. Plusieurs de ces appareils sont également en fonctionnement dans une fabrique située près de Lérida (Espagne).

Four Guye. — Dans ce four, on monte dans le même appareil plusieurs arcs sur les électrodes à cornes E (*fig.* 221) disposés électriquement en tension. La stabilité de ce système de plusieurs arcs est beaucoup plus grande que celle d'un arc unique de même tension, chaque arc servant d'auto-régulateur aux voisins; on obtient en outre un développement total des arcs presque proportionnel, jusqu'à une certaine limite, à leur nombre; ce développement est considérable et dépasse certainement de beaucoup, à puissance égale, celui des autres modèles de fours. Pour en donner une idée, nous indiquerons que, dans un petit four de 50 kilowatts à arc, marchant à la tension de 5.000 volts environ, le développement total des arcs peut atteindre 5 à 6 mètres, ce qui est certainement considérable si on compare cette longueur à celle de l'arc de 5 mètres avec le four Schönherr de 600 chevaux.

Ces arcs s'élèvent dans les cheminées de tirage C par lesquelles passe, en parallèle, le courant gazeux; les têtes des électrodes, symétriquement disposées à la partie inférieure des cheminées, peuvent être facilement refroidies, dans les limites compatibles avec la stabilité de ces arcs, soit par l'air frais pénétrant dans le

four, soit par une circulation d'eau. Les deux électrodes se trouvent donc toutes les deux dans les conditions les plus favorables pour éviter leur usure possible; celle-ci est d'ailleurs très réduite. D'autre part, les cheminées sont de section assez rétrécie pour être bien remplies par l'arc; elles permettent en outre facilement de disposer à la partie supérieure de chaque cheminée, un refroidisseur R (*fig.* 222) pour abaisser rapidement la température des gaz, à l'instant précis où ils sortent de la zone d'oxydation; ce résultat est obtenu sans refroidissement intense des électrodes, ce qui est très important au point de vue de la stabilité des arcs et de la marche régulière du four; en outre, grâce au sectionnement de la veine gazeuse dans les diverses cheminées, on dispose, pour le refroidissement brusque des gaz, d'une surface d'attaque beaucoup plus considérable, à puissance égale, que dans les fours à un seul arc.

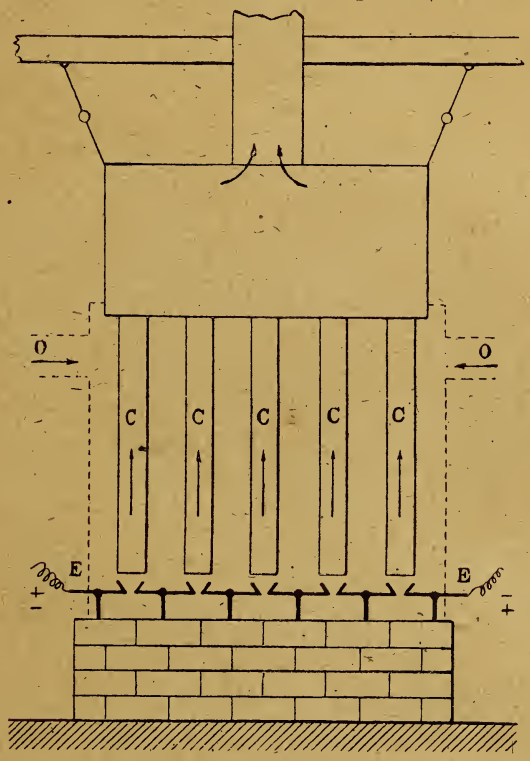


Fig. 221. — Four Guye pour la production des oxydes d'azote (Coupe verticale).

Le four peut travailler très facilement, soit à l'aspiration, soit au refoulement; dans le premier cas, les gaz sont aspirés dans l'air ambiant qui entoure le four; dans le deuxième cas, celui-ci

est enveloppé d'un caisson de distribution, marqué en pointillé sur la figure 221. Les gaz, refoulés dans l'appareil par les ouvertures O, s'échauffent au contact des parois extérieures des cheminées C dans lesquelles ils pénètrent par la partie inférieure; quelques chicanes permettent de faire fonctionner le caisson de distribution comme récupérateur et échangeur de chaleur de telle sorte que les gaz pénètrent dans les cheminées à une température déjà élevée ; là encore, la division de la veine gazeuse permet de donner aux échangeurs de température une surface beaucoup plus grande que dans les fours à arc unique. En faisant varier les sections des cheminées ou en augmentant ou diminuant le nombre des cheminées en service, on règle aisément le débit du four à son maximum de rendement pour des conditions électriques données ; il en résulte une grande élasticité pour adapter le four à des conditions électriques très variées, notamment pour l'utilisation de grandes puissances dans un même appareil.

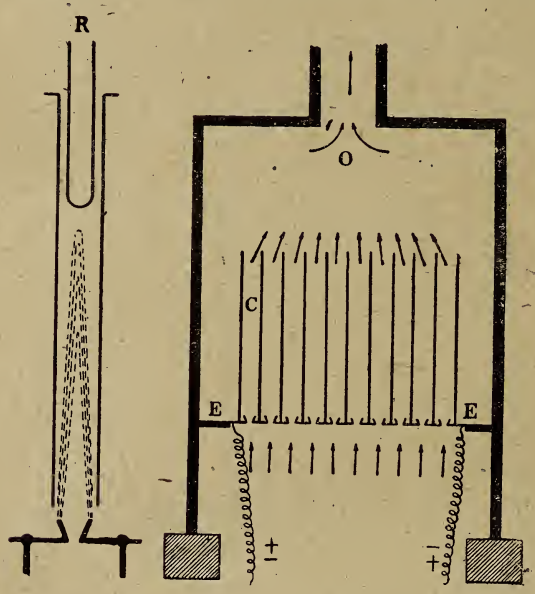


Fig. 222 et 223. — Four Guye : dispositifs schématiques montrant la forme de l'arc et la disposition des cheminées.

La solution adoptée est donc intermédiaire entre l'arc unique et l'extrême division des arcs. La figure 223 représente le schéma d'un four à dix arcs. Soumis à une longue épreuve de marche atteignant pour certains arcs une durée totale de 6.000 heures de jour et de nuit, le four Guye fonctionne en toute sécurité de marche sans

presque aucune surveillance. Les procédés Guye ont été acquis par la Société « La Nitrogène » et la « Société électrométallurgique française ». Leur but principal, au point de vue économique, est d'utiliser comme source d'énergie celle des grandes stations centrales au moment de leurs heures perdues. De la sorte, il est facile de fournir aux contrées environnantes les engrais azotés consommés ainsi sans grands frais de transport.

Four Pauling. — Ce four utilise, comme le précédent, un arc en éventail. Chaque appareil (*fig.* 224 à 227) est constitué par une double gaine verticale en briques réfractaires, dans chacune desquelles sont placées les électrodes E,E′ qui ont la forme d'un parafoudre à cornes. Ces électrodes sont en acier moulé, interchangeables et réversibles; elles sont refroidies à l'intérieur par une circulation d'eau froide.

A la partie inférieure et dans le plan vertical des électrodes se trouve un ajutage *t* en forme de tuyère aplatie par où arrive l'air comprimé et chaud à la vitesse de 400 mètres par seconde. L'arc éclate en *c* au point où les électrodes sont le plus rapprochées; il est alors soufflé par le courant d'air venant de la tuyère *t*, puis monte très rapidement et s'étale entre les deux branches du V formé par les électrodes E,E′.

L'intervalle séparant les deux électrodes doit être suffisant pour laisser passer le puissant courant d'air venant de la tuyère, mais il ne doit pas être trop grand pour permettre l'allumage de l'arc. On a eu l'ingénieuse idée de rattrapper la distance entre les deux électrodes par deux électrodes auxiliaires (*fig.* 227) formées de lames de cuivre *c* très minces et appelées *couteaux d'allumage*. Ces couteaux coulissent dans l'électrode principale : leurs extrémités peuvent être suffisamment rapprochées (2 à 3 mm.) pour permettre l'amorçage de l'arc et son rétablissement quand il s'éteint, tout en n'utilisant qu'une tension relativement faible.

La position des électrodes est réglable par des vis de pression et celle des couteaux d'allumage par une crémaillère avec pignon ; la manœuvre se fait très aisément de l'extérieur. Les électrodes et les plaques de fonte sont protégées par devant au moyen d'un grillage mobile.

Pour obtenir au moment de l'allumage une tension suffisante, on fait usage d'un transformateur ; un système spécial de connexion permet alors d'obtenir successivement aux bornes des deux flammes la tension de 12.000 volts produite par le transformateur

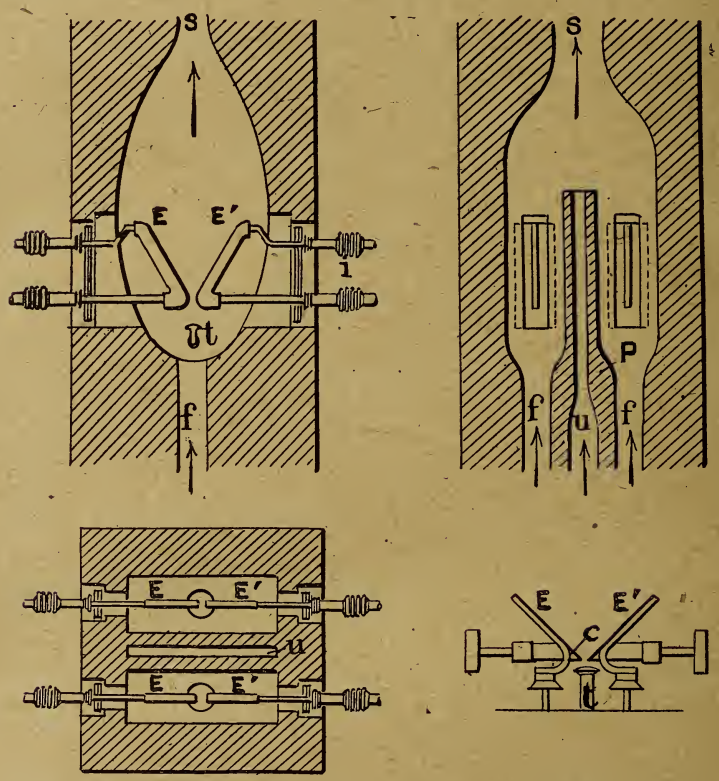
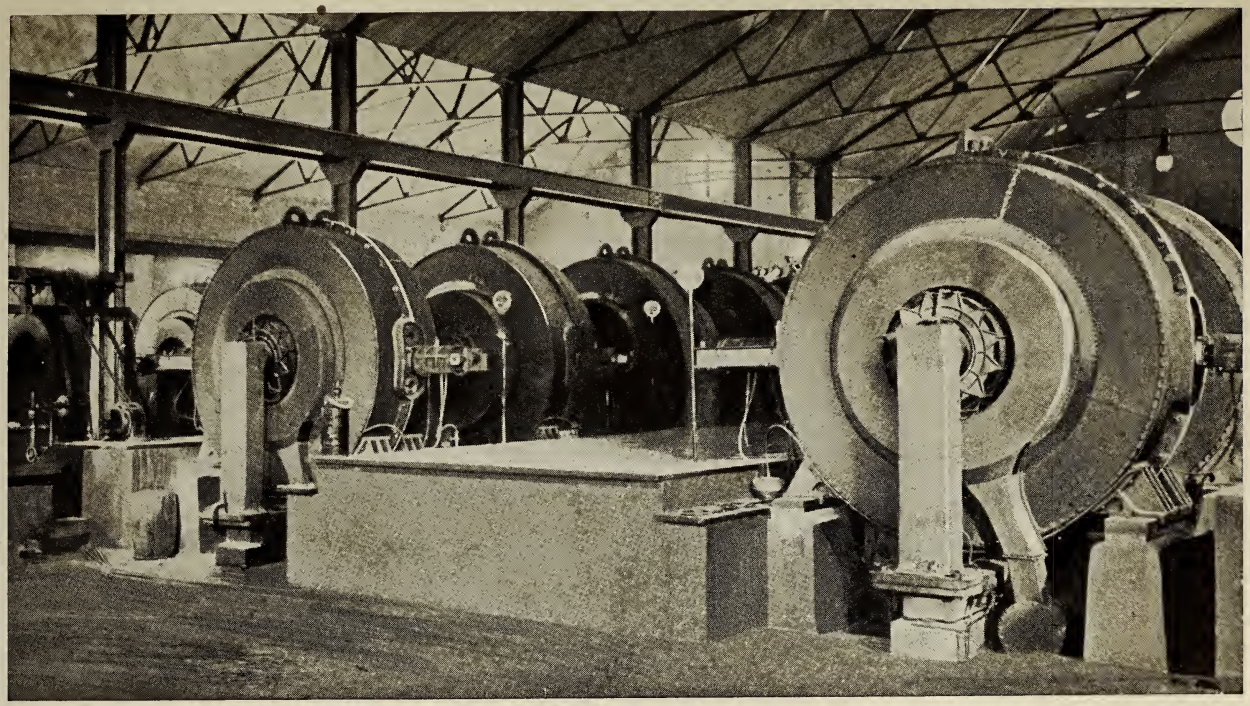


Fig. 224 à 227. — Four Pauling : coupes verticale et horizontale ; dispositif d'amorçage des arcs.

d'allumage. Sous l'influence du jet d'air soufflé par la tuyère, l'arc jaillissant entre les couteaux de cuivre s'étale jusqu'au sommet des cornes des électrodes et produit une flamme de 60 à 70 centimètres de hauteur. C'est au contact de cette flamme que s'opère la combinaison de l'azote et de l'oxygène en oxydes d'azote.

La température à laquelle sont soumises les parois du four n'est



Batterie de fours électriques Birkeland-Eyde à acide nitrique : Usines de Notodden (Norvège).

pas très élevée, car l'air chauffé par le passage de l'arc est rapidement refroidi par l'air soufflé environnant et ensuite par le courant d'air frais arrivant par les caniveaux inférieurs du four.

Au milieu de la paroi P (*fig.* 225) qui sépare les flammes des deux arcs existe un autre canal *u*, qui permet d'amener à la partie supérieure des flammes un courant circulaire de gaz froids. Ces gaz sont prélevés sur la masse des gaz ayant déjà subi la réaction et refroidis par le passage à travers les appareils refroidisseurs ; ils contribuent au refroidissement des gaz sans diluer inutilement les oxydes d'azote formés et assurent en même temps le refroidissement de la cloison séparant les deux flammes.

Les lames de cuivre durent en moyenne vingt-quatre heures et peuvent être remplacées instantanément; quant aux électrodes, leur remplacement est également facile, mais plus long ; elles servent environ 200 heures, grâce au refroidissement produit par la circulation intérieure d'eau froide et grâce aussi au fait que la partie la plus chaude de la flamme de l'arc est la pointe supérieure, c'est-à-dire la plus éloignée de l'électrode.

Un orifice ménagé dans le canal de départ des gaz permet l'introduction d'un pyromètre pour mesurer la température et celle d'un manomètre pour mesurer la dépression produite par le ventilateur qui aspire les gaz à la sortie des appareils de refroidissement.

Au point de vue électrique, chaque four comporte deux arcs en série ; on y utilise directement le courant triphasé à la fréquence de 55 périodes et à la tension de 6.000 volts produit par l'usine génératrice. Les fours sont monophasés et répartis également sur les trois phases.

Le matériel électrique correspondant à chaque four comprend deux bobines de self, un transformateur d'allumage et une boîte de manœuvre; ce matériel est placé en face de chaque four sur le pourtour de la salle.

La mise en marche et l'arrêt d'un four s'obtiennent sans danger et très facilement par la manœuvre d'un interrupteur à huile. Le réglage et la surveillance des fours sont très simples : l'ampérage peut être considéré comme constant. Un homme suffit largement pour surveiller une batterie de trois fours; lorsqu'il est un

peu exercé, il peut très facilement se rendre compte, au crépitement produit par la flamme, de la marche plus ou moins normale du four. Un regard en mica laissant voir l'arc, les couteaux, les électrodes et la tuyère permet de constater la nature de la flamme et la bonne marche de l'appareil.

L'air, injecté dans les fours, provient d'un turbo-compresseur absorbant 250 chevaux et tournant à 3.000 tours par minute. La pression de l'air soufflé est de 0 kg. 6 en moyenne. Du compresseur l'air se rend dans un échauffeur formé de tubes métalliques où il s'échauffe aux dépens des gaz venant des fours; de là, une canalisation métallique le conduit aux tuyères des fours.

Les gaz sortant des fours et contenant 1,25 à 1,50 % d'oxyde d'azote sont à une température de 900 à 1.000°; ils sont conduits dans une chambre réfractaire où se trouvent les tubes métalliques à l'intérieur desquels passe l'air soufflé qui va aux fours ; de là, ils sont envoyés aux appareils refroidisseurs. Ce dispositif est intéressant, car il économise une grande quantité de chaleur, c'est-à-dire d'énergie. On a vu, en effet, que la concentration des gaz sortant des fours étant très faible, on est obligé d'échauffer une grande quantité d'air qui ne participe pas à la réaction. Cette opération se fait ainsi dans l'échauffeur et par suite augmente le rendement du four.

La concentration de l'acide qui sort des tours est poussée plus ou moins loin suivant les mouvements de la fabrication; en moyenne, on pousse la concentration à 5° B. dans la cinquième tour, à 8-10° B. dans la quatrième, à 12-15° B. dans la troisième, 18-20° dans la deuxième et 25-30° dans la première, ce qui correspond à 35-40 % d'acide nitrique.

Cette concentration est actuellement effectuée dans une tour constituée essentiellement par une série de gradins sur lesquels sont placées des capsules en porcelaine ou en silice fondue dans lesquelles circule l'acide venant de la première tour d'absorption.

L'acide est chauffé directement par le contact des gaz nitreux chauds venant des fours et prélevés sur la conduite générale avant l'arrivée à l'échauffeur d'air. Les gaz se chargent ainsi à leur passage de la vapeur d'eau et des vapeurs d'acide nitrique.

Pour condenser l'acide entraîné, on fait passer les gaz dans un

serpentin en poterie offrant une grande surface de refroidissement; de là, les gaz se rendent à la chambre d'oxydation où ils se mélangent aux gaz venant des fours; quant à l'acide qui s'est condensé, on le renvoie dans une jarre des fours d'absorption.

L'acide concentré recueilli au bas des coupelles passe dans un serpentin réfrigérant en poterie, puis est envoyé dans de grandes jarres formant réservoir d'où il est soutiré pour être mis en touries et expédié.

Cet acide contient environ 50 % de AzO^3H, c'est-à-dire qu'il chiffre à peu près 36° Baumé; avec une marche énergique on peut pousser la concentration jusqu'à 60 %, soit à peu près 40° Baumé. Mais on ne cherche guère à aller plus loin avec ce procédé de distillation simple. L'étude de la vaporisation des mélanges d'acide nitrique et d'eau montre en effet que la limite de 66 % ne saurait être dépassée.

La vapeur produite a une concentration qui va en augmentant avec la concentration du liquide et, lorsqu'on arrive à la concentration de 66%, la vapeur produite a exactement la composition du liquide.

La concentration du liquide ne peut donc plus être augmentée; pour franchir la limite de 66 %, il faudrait employer des moyens indirects.

Nous signalerons pour mémoire le procédé électrolytique employé à Patsch (Allemagne). L'acide à concentrer est placé dans un vase à électrolyse muni de deux électrodes en platine. Dès que le courant passe, il se dégage de l'oxygène à l'anode et des oxydes d'azote à la cathode. Si la densité du courant n'est pas trop élevée, il ne se dégage pas d'hydrogène. Les oxydes d'azote produits se rendent par le tube dans le compartiment anodique où ils sont transformés en acide azotique par l'oxygène formé à l'anode.

L'inconvénient de cet appareil est son prix très élevé, dû à la quantité de platine immobilisée sous forme d'électrodes; aussi est-ce peut-être une des raisons pour lesquelles il n'a pas été adapté au procédé Pauling. On lui préfère le système de la distillation en présence d'acide sulfurique ou haute concentration qui semble beaucoup plus avantageux.

Dans ce procédé, l'acide nitrique à 60 °/₀ est mélangé à deux fois son poids d'acide sulfurique à 92 °/₀, puis introduit dans une tour remplie de morceaux de lave de Volvic et chauffée extérieurement. On recueille alors un acide nitrique dont la concentration peut atteindre aisément 98 °/₀ avec une teneur en gaz nitreux de 0,06 °/₀ seulement.

On recueille à la base de la tour l'acide sulfurique dilué par l'eau absorbée et ne titrant plus que 77 à 80 °/₀. Cet acide est de nouveau concentré, puis rentre dans la fabrication.

Les fours Pauling sont utilisés, en France, aux usines de la Roche-de-Rame (Hautes-Alpes) par la Société « la Nitrogène », à Innsbrück (Tyrol) par la « Luftverwertungsgesellschaft » et aux environs de Milan (Lombardie) par la « Salpetersaüre Industrie gesellschaft ».

Four Moscicki. — Dans ce four (*fig.* 228), les électrodes sont concentriques et la rotation de l'arc est produite par un dispositif magnétique.

L'électrode extérieure A consiste en un cylindre en cuivre de 15 centimètres de diamètre, fixé à sa base dans une monture en argile et logé dans un compartiment cylindrique étanche M de 80 centimètres de diamètre et enveloppant le tout.

L'électrode centrale B est un tube de 6 centimètres de diamètre à circulation d'eau, fixé à une monture en porcelaine à la partie supérieure et par où arrive le courant.

Le champ magnétique est produit par une bobine V dont l'axe coïncide avec celui des électrodes. En raison de la forme concentrique de celles-ci, l'arc prend un mouvement de rotation rapide (V. pl. III, 1). L'air venant par la partie supérieure de l'appareil empêche d'ailleurs la flamme de monter dans toute la section. Le réservoir est rempli d'huile dont le but est d'assurer un isolement parfait, ainsi que le refroidissement de la deuxième électrode. Enfin, une circulation d'eau maintient le bain lui-même à basse température.

Pour l'allumage, le tube extérieur présente à une certaine hauteur une petite saillie *a*, ce qui diminue la distance entre les deux électrodes et, par suite, la tension nécessaire pour l'amorçage de

l'arc. On peut aussi provoquer l'amorçage en élevant la tension au noyen d'un petit transformateur, mais dans ce cas, il n'y a pas de pièce auxiliaire.

Pour une distance de 15 millimètres entre la saillie *a* et l'électrode centrale B, l'amorçage demande une tension de 3.000 volts ; le courant est alternatif à 50 périodes et réglé par une résistance inductive. Grâce au mouvement continuel de la flamme, on peut donner au tube une section assez restreinte, de façon que l'arc remplisse bien la chambre de réaction, condition favorable à la production du gaz nitreux.

La température de sortie des gaz serait en deçà de 1.200° C. Le rendement serait de 60 grammes d'acide nitrique par kilowatt-heure, ce qui correspond à 525 kilogrammes d'acide par kilowatt-an.

Ce four permet aussi l'utilisation des courants continus.

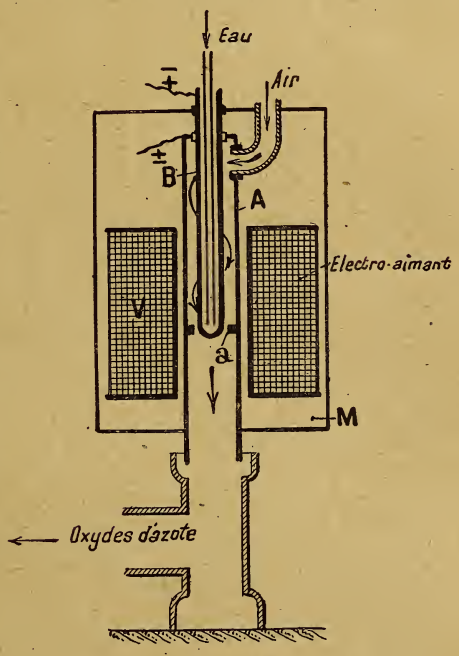
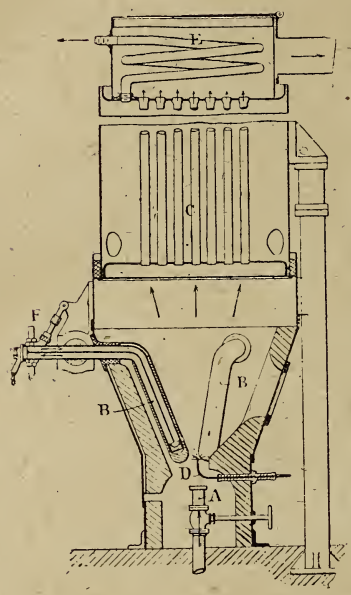


FIG. 228. — Four Moscicki : coupe verticale.

Les fours Mosciski ont été essayés et utilisés industriellement à la Compagnie de l'Aluminium de Neuhausen et à Chippis (Valais).

Four Kilburn-Scott. — Ce four est une variante de celui de Pauling, mais il comporte un dispositif qui simplifie sensiblement la conduite de l'appareil, celle-ci se réduisant à la manœuvre d'un simple interrupteur à main. Il possède trois électrodes placées dans des plans différents par rapport à l'horizontale et séparées par des angles de 120° ; elles sont reliées chacune à une phase d'un

circuit triphasé. Il se compose (*fig.* 229 et 230) d'une cuve conique renversée, à la base A de laquelle on fait arriver le mélange d'oxygène et d'azote, convenablement dosé et réchauffé. Contre les parois de cette cuve sont disposées trois électrodes inclinées B, composées chacune d'un tube creux et cloisonné, refroidi par une circulation d'eau et sur lequel s'emboîte un tube d'acier, facile à remplacer après usure. Les arcs jaillissent entre ces électrodes et remontent ensuite le long de celles-ci en s'étalant, sous la double action de leur propre champ électromagnétique et du courant d'air ascendant. La température à laquelle est porté le mélange d'oxygène et d'azote, en traversant ces arcs, dépasse 3.000°.



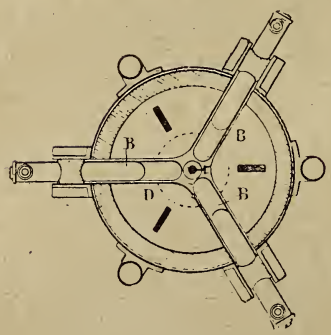


Fig. 229 et 230.— Four Kilburn-Scott pour la production des oxydes d'azote : coupes schématiques verticale et horizontale.

Pour refroidir ensuite rapidement les gaz chargés de produits nitrés et en même temps pour utiliser la chaleur contenue dans ces gaz, on dispose au-dessus de la cuve une chaudière tubulaire C avec surchauffeur E, qui alimente en vapeur la turbine du groupe électrogène E (*fig.* 230) et le moteur du compresseur d'une installation O de préparation d'oxygène, nécessaire au fonctionnement du four.

L'amorçage des arcs entre les électrodes B est obtenu à l'aide d'une électrode auxiliaire D (*fig.* 229), disposée entre ces électrodes et intercalée dans un circuit à haute tension et à haute fréquence

relié d'autre part aux électrodes B. Lorsqu'on fait jaillir, entre D et B, une série d'étincelles oscillantes, celles-ci ionisent l'air entre les électrodes, de sorte que sa résistance électrique est diminuée et que les arcs à basse tension se forment entre elles. Il suffit ensuite, pour éteindre ces derniers, d'interrompre le courant à haute fréquence ; cette opération s'effectue en ouvrant l'interrupteur à basse tension de la bobine d'induction du courant à haute tension.

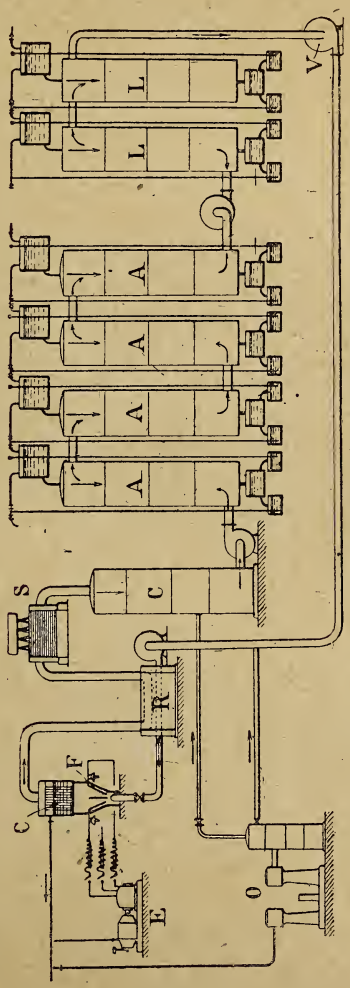


Fig. 231. — Schéma de l'installation d'un four Kilburn-Scott à acide nitrique.

La figure 231 représente le schéma de l'installation complète d'un four Kilburn-Scott à produits nitrés. Le four F est alimenté en courant électrique par le groupe électrogène E, qui reçoit une partie de la vapeur de la chaudière C. L'air, préalablement enrichi en oxygène par la machine à air liquide O, par exemple, est admis dans ce four après avoir été réchauffé dans un échangeur de chaleur R. Les gaz chauds, sortant du four, traversent d'abord l'échangeur R, puis un radiateur S, une colonne d'oxydation C, dans laquelle le bioxyde d'azote est transformé en peroxyde, et une série de colonnes d'absorption A. A la sortie de ces dernières, ils traversent deux colonnes laveuses L, où ils sont mis en contact avec de l'eau alcalinisée, puis ils sont repris par un ventilateur V, qui les ramène à l'entrée du four. Le

groupe de préparation de l'air liquide O est relié à cette conduite de retour et lui fournit l'appoint d'oxygène nécessaire pour rétablir la composition initiale du mélange gazeux introduit dans ce four. C'est lui aussi qui fournit à la colonne d'oxydation l'oxygène destiné à transformer le bioxyde d'azote en peroxyde.

Dans cette installation, l'énergie récupérée grâce à la présence de la chaudière à vapeur C, représenterait environ 15 % de celle consommée par le four.

Il semble qu'on pourrait réduire le prix de revient de l'acide nitrique obtenu en remplaçant le groupe O à air liquide par un groupe électrolyseur d'eau qui produirait en même temps de l'hydrogène pouvant être vendu ou consommé sur place pour d'autres usages.

Le rendement de ce four serait assez élevé et, d'après l'inventeur, permettrait l'exploitation du procédé même dans les pays où la force motrice n'est pas fournie par la houille blanche, en Angleterre, par exemple, où la houille est relativement bon marché.

Four Helbig. — Le four Helbig est aussi une modification du four Pauling ; il comporte trois jeux d'électrodes à cornes disposées en triangle et alimentant trois arcs en éventail. L'ensemble de ces arcs affecte dans son ensemble la forme d'une pyramide triangulaire de grande surface de base. L'emploi de courants triphasés alimentant directement des fours à un seul arc ou à trois arcs placés dans un même four est en général plus avantageux que celui de trois fours monophasés à arc unique groupés séparément sur chaque phase du triphasé, car en même temps qu'il simplifie la mise en marche, il est plus économique et donne de meilleurs rendements.

§ III. — CYANAMIDE CALCIQUE

On sait qu'on appelle *amides* les corps résultant de la déshydratation des sels ammoniacaux. Si nous considérons le cas particulier du cyanate de calcium $CAzO, AzH^4$, la cyanamide correspondante sera le corps précédent diminué d'une molécule d'eau ou CAz^2H^2. La *cyanamide calcique* dérive de cette dernière formule, qui est celle de la cyanamide vraie, par la substitution d'un atome de

calcium à deux atomes d'hydrogène. Sa formule est donc CAz^2Ca. On la désigne industriellement et commercialement sous les noms de *chaux-azote*, *chaux azotée*, *azote-chaux* et, le plus souvent, sans celui de *cyanamide*.

Fabrication. — La fabrication de la cyanamide repose sur la réaction, découverte par Frank et Caro, de l'azote sur le carbure de calcium. On a en effet :

$$C^2Ca + 2Az = CAz^2Ca + C.$$

Au début de cette industrie, la cyanamide était obtenue directement à partir de chaux, de charbon et d'azote. On faisait arriver directement de l'azote dans un four électrique renfermant un mélange de chaux et de charbon ; le produit ainsi obtenu renfermait de 12 à 15 % d'azote.

Actuellement, on prépare d'abord isolément le carbure de calcium, puis on le soumet dans des fours spéciaux, et à une température suffisamment élevée, à l'action de l'azote. La combinaison est facilitée par la présence de certains catalyseurs tels que le fluorure ou le chlorure de calcium, qui permettent d'abaisser la température où commence l'absorption et à partir de laquelle on peut cesser le chauffage ; ces corps permettent en outre d'augmenter dans de grandes limites la rapidité de l'opération et d'obtenir une teneur plus élevée en azote. Par contre, le chlorure de calcium présente l'inconvénient de rendre la cyanamide hygroscopique et de former avec la chaux en excès dans le carbure un oxychlorure de calcium ; celui-ci, en mélange avec la cyanamide, foisonne et par suite éventre les sacs en cours de route ou dans les dépôts.

L'expérience a démontré qu'une bonne cyanamide nécessitait, comme point de départ de la fabrication, un carbure à 80 %, c'est-à-dire donnant 300 litres d'acétylène par kilogramme ; sinon une partie de ce carbure ne fixe pas l'azote, reste libre dans le produit final et peut être un inconvénient pour l'emploi de la cyanamide comme engrais. De plus, le carbure de calcium doit être réduit en poudre très fine ; dans ce but, il passe d'abord dans un concasseur à mâchoires, puis dans un moulin à boulets et finalement dans un

tube-mill à silex; de là il se rend automatiquement dans une trémie où il est prêt à être chargé dans les appareils à cyanamide.

Ceux-ci consistent en fours cylindriques hermétiquement clos, placés verticalement les uns à côté des autres et formés de deux parties, l'une fixe et l'autre mobile. La partie fixe est recouverte intérieurement d'une épaisse enveloppe calorifuge; la partie mobile forme le creuset proprement dit; il est muni à sa partie supérieure d'un tuyau qui plonge jusqu'au fond et par où arrive l'azote; il sert également à l'introduction du carbure. Le chauffage s'effectue électriquement à l'aide d'une résistance (baguette) de charbon qu'on porte au rouge par le passage du courant. Comme la réaction est exothermique, le chauffage électrique ne sert en quelque sorte que d'amorçage. Une fois le carbure introduit dans le four, celui-ci est mis en marche par la fermeture du circuit électrique. Dès que le charbon est à la température du rouge, on ouvre le robinet d'arrivée de l'azote; la réaction s'amorce, puis se propage rapidement dans toute la masse; elle dure une demi-heure environ pour des charges de carbure de 100 à 150 kilogrammes. L'opération est conduite de telle façon que la proportion de carbure non transformé en cyanamide ne soit pas supérieure à 1 %; lorsqu'elle est terminée, on retire le creuset et on le laisse refroidir.

L'azote employé dans cette fabrication peut être obtenu par différents procédés. La méthode classique de la fixation de l'oxygène de l'air sur le cuivre est basée sur la facilité avec laquelle le cuivre se combine, à chaud, avec l'oxygène. Le cuivre finement divisé ou en tournure est suspendu dans de l'asbeste contenue dans des cornues chauffées extérieurement à 800° C.; on y fait passer de l'air qui s'y sépare entièrement de son oxygène; l'azote est ensuite débarrassé de l'acide carbonique par son passage à travers une tour à soude caustique. L'humidité est éliminée par réfrigération, puis le gaz passe à travers des lits de chaux et finalement à travers du chlorure de calcium. L'azote doit, en effet, être pur et sec, sinon il se produit diverses réactions, aux dépens des baguettes de charbon et du carbure de calcium; le cuivre oxydé est ramené à l'état métallique dans des cornues, à l'aide d'un gaz réducteur.

La distillation de l'air liquide (procédés Claude et Linde) s'effectue aisément, dans les usines mêmes de fabrication de la cyanamide. Elle fournit de l'azote très pur. Ce procédé, sagement appliqué, pourrait servir simultanément les deux industries concurrentes du nitrate de calcium et de la cyanamide de calcium ; il suffirait pour cela d'installer une usine à distillation d'air liquide entre une fabrique de cyanamide et une fabrique de nitrate synthétique ; les deux éléments de l'air iraient : l'oxygène à la fabrique de nitrate (d'après ce qui a déjà été dit sur l'enrichissement de l'air à oxyder), l'azote à la fabrique de cyanamide. Il y aurait certainement là un facteur important de diminution des prix de revient de l'une et l'autre fabrication.

On a aussi parlé de l'utilisation de l'air atmosphérique gazeux, l'oxygène étant brûlé à l'état d'anhydride carbonique et oxyde de carbone par son passage sur du charbon, comme dans un gazogène. Il resterait à libérer ensuite l'azote du mélange gazeux.

Actuellement, l'obtention d'une tonne de cyanamide à 15 % d'azote obtenu à l'aide d'air liquide nécessite les poids suivants de matières premières :

Carbure de calcium	850 kilogrammes
Azote	250 —

On voit qu'on utilise seulement 75 % environ de l'azote mis en jeu ; l'absorption de ce gaz est donc bien incomplète et le rendement peu satisfaisant.

Propriétés. — La cyanamide calcique pure renferme 35 % d'azote. Le mélange théorique de ce produit et de charbon (d'après la formule de la p. 521) provenant de carbure chimiquement pur devrait en contenir 30,4 % ; avec le carbure riche à 80 %, elle devrait en contenir 25 %. Pratiquement on ne dépasse pas 20 à 21 % d'azote [1] ; au point de vue de l'emploi de la cyanamide comme engrais, ce pourcentage correspond à la richesse en azote du sulfate d'ammoniaque.

[1] Le dosage de l'azote dans la cyanamide s'effectue généralement en la décomposant en sulfate d'ammonium (V. *Annales de Chimie analytique*, 15 janvier 1918, p. 3).

Nous donnons ci-dessous la composition d'un échantillon de cyanamide brute :

Cyanamide de calcium pure	57 %
Chaux	21
Charbon	14
Carbure de calcium	3,5
Silice	2,5
Oxyde de fer et alumine	1
Carbonate de calcium, soufre, phosphore	1
Humidité	»

La cyanamide brute forme une masse assez compacte renfermant, comme le montre l'analyse ci-dessus, les principales impuretés du carbure ; son broyage est difficile en pratique à cause de la causticité de la chaux qui nuit à la santé des ouvriers (maladies de la peau); d'autre part, le carbure de calcium demeuré intact peut présenter de graves inconvénients à la suite du dégagement d'acétylène. On évite tous ces ennuis en traitant la cyanamide par l'eau dès sa fabrication : la chaux est ainsi éteinte et le carbure est décomposé. Le broyage s'effectue alors facilement et sans danger. Ce traitement entraîne l'absorption par la cyanamide de 25 % d'eau environ et produit ce qu'on appelle la *cyanamide décarburée;* son titre en azote est évidemment plus bas, soit 15 % au lieu de 20 %, mais elle acquiert une valeur marchande plus grande et les inconvénients du produit brut ont disparu.

Sa composition moyenne est alors la suivante :

Cyanamide de calcium pure	45 %
Carbonate —	4
Hydrate —	27
Sulfure —	1
Carbone libre	14
Fer et alumine	2
Silice	2
Eau combinée et humidité	5

Utilisation industrielle. — La cyanamide en poudre ne peut être directement utilisée comme *engrais;* elle est si fine que le moindre vent l'emporte. Pour la rendre plus maniable et éviter les pertes,

LIBRARY
UNIVERSITY OF ILLINOIS
URBANA

on lui fait subir différentes opérations. La plus simple est la *granulation;* on se contente généralement de la malaxer, au moyen de rateaux, avec une petite quantité d'eau; il se forme des granules de la grosseur d'un demi-grain de blé. Certaines usines agissent un peu différemment : elles additionnent la cyanamide pulvérulente, au sortir des creusets, de 5 à 10 % de terre alumineuse (argile, kaolin, marne grasse) et de 0,35 % environ de caséine, substance capable d'augmenter le pouvoir agglutinant de l'argile en milieu alcalin; on ajoute finalement de l'eau et on soumet le mélange à un brassage.

Le *briquetage* consiste, comme son nom l'indique, à transformer en briquettes la cyanamide décarburée; elle est ensuite pulvérisée grossièrement et expédiée dans des sacs.

La *cyanamide huilée* est obtenue en ajoutant à la poudre 4 % d'huiles lourdes de schiste; elle est ensuite granulée et possède l'avantage de ne pas être hygroscopique.

Le principal emploi de la cyanamide consiste en son rôle comme engrais. A ce point de vue, elle est aussi efficace que les meilleurs engrais azotés (nitrate de soude et sulfate d'ammoniaque). Mêlée à d'autres constituants d'engrais complets (phosphates, potasse), elle améliore leur état mécanique et, par ses propriétés alcalines, empêche la perte de certains oxydes nitreux et le dégagement d'acide chlorhydrique susceptible de détériorer les sacs; ces corps sont en effet libérés par l'action des acides libres du phosphate acide sur les nitrates et les chlorures.

La cyanamide peut du reste être utilisée pour la fabrication de de la *dicyanamide* qui renferme de 60 à 70 % d'azote et constitue par suite un engrais plus riche. Le dicyanamide, de composition répondant à la formule $(CAz^2H^2)^2$, est obtenue par le traitement de la cyanamide par l'eau entre 70 et 100° C.; on l'utilise, en dehors de son emploi comme engrais, en teinturerie (couleurs d'aniline) et dans la fabrication des explosifs. D'autre part, la cyanamide, en présence de l'eau, donne de l'ammoniaque, d'après la formule :

$$CAz^2Ca + 3H^2O = CO^3Ca + 2AzH^3.$$

L'ammoniaque peut, comme on le sait, être aisément transformée en *sulfate d'ammoniaque.* Des essais importants sont effectués

actuellement en vue de rendre possible industriellement, à l'aide de la cyanamide, la fabrication de ces deux engrais azotés, dicyanamide et sulfate d'ammoniaque.

La préparation industrielle de l'*ammoniaque* en partant de la cyanamide s'effectue facilement en autoclave. On utilise dans ce but une chaudière en acier ayant environ 2 mètres de diamètre et 6 mètres de longueur et pouvant supporter une pression intérieure de 20 kilogrammes par centimètre carré ; elle est munie d'un puissant agitateur. On introduit dans l'autoclave 5.000 litres d'eaux-mères provenant d'une opération précédente et on alimente peu à peu avec la cyanamide en agitant continuellement. On ajoute ensuite à la masse les réactifs, soude et chaux, destinés à faciliter le départ de l'ammoniaque en s'opposant à la formation de polymères de la cyanamide difficilement transformables en ammoniaque. On ferme l'autoclave et la vapeur est admise pendant un quart d'heure jusqu'à ce que la pression atteigne 3 ou 4 atmosphères ; la réaction commence à ce moment et se poursuit d'elle-même en donnant naissance à la fois à de la vapeur et à de l'ammoniaque. La pression atteint alors de 12 à 15 atmosphères, la valve d'échappement étant ouverte pour l'évacuation des gaz. Puis la pression s'abaisse lentement ; on continue à laisser échapper l'ammoniac en réglant la valve de façon que le pourcentage d'ammoniac dans la vapeur se maintienne à peu près constant, soit entre 30 et 50 %. Après une heure et demie de décharge, le départ de gaz ammoniac cesse.

En dehors des usages précédents, la cyanamide et ses sels alcalins servent, sous forme de « poudres durcissantes ou de cémentation », pour remplacer les cyanures, les ferro-cyanures, les déchets de cuir, dans la cémentation de l'acier ; ces produits sont surtout fabriqués en Allemagne (ferrodur, intensite, hésoline) et l'emploi de la cyanamide dans la métallurgie est dû à la propriété qu'elle possède de céder facilement son carbone.

Fondue avec des sels alcalins en présence de carbone, elle donne des *cyanures*. La préparation de l'urée peut de même être réalisée au moyen de la cyanamide ; cette dernière, en solution aqueuse, donne en effet, par un traitement acide, une série de produits organiques parmi lesquels se trouve l'urée.

La production mondiale de la cyanamide est en croissance constante ; pendant plusieurs années, elle a même été l'un des principaux débouchés des fours à carbure de calcium en écoulant leur surproduction. En 1912, la production mondiale était de 105.000 tonnes, en 1913 de 155.000 tonnes ; actuellement elle est de 210.000 tonnes environ. Ce sont le Canada et l'Italie qui en fournissent la plus grande quantité (50.000 et 70.000 tonnes) ; viennent ensuite l'Allemagne (35.000 tonnes), la Norvège (30.000 tonnes), la France (20.000 tonnes) et la Suisse (18.000 tonnes). La principale usine française est celle de la « Société française des produits azotés », installée à Notre-Dame-de-Briançon (Savoie), et placée côte à côte d'une ancienne usine à carbure ; la « Société de l'Azote » possède une usine à Bozel (Savoie). Les usines italiennes sont beaucoup plus nombreuses (Collestate, Riano d'Orte, Sebenico, San Marcel d'Aoste). En Allemagne, il convient de citer celles de Trotsberg (Bavière), Knapsaek (près de Brühl-sur-le-Rhin), Westeregeln, Mühltal (près de Bromberg). La principale usine norvégienne est celle d'Odda ; elle est exploitée par une société anglaise, la « North Western Cyanamide ». La « Société suisse des produits azotés » possède une importante fabrique à Martigny (14.000 tonnes). Citons enfin « l'American Cyanamide C° » dont les usines, actuellement exploitées, sont à Niagara Falls.

§ IV. — AZOTURES MÉTALLIQUES

Généralités. — La fabrication des azotures offre la troisième solution pratique de la fixation industrielle de l'azote et de son utilisation pratique. Contrairement à ce qu'on a pensé pendant longtemps, l'azote peut se combiner à un assez grand nombre d'éléments métalliques en donnant naissance à des azotures très stables, formés avec de grands dégagements de chaleur. Voici, d'après C. Matignon, les chaleurs de formation de quelques azotures rapportées à une quantité d'azote Az^2 :

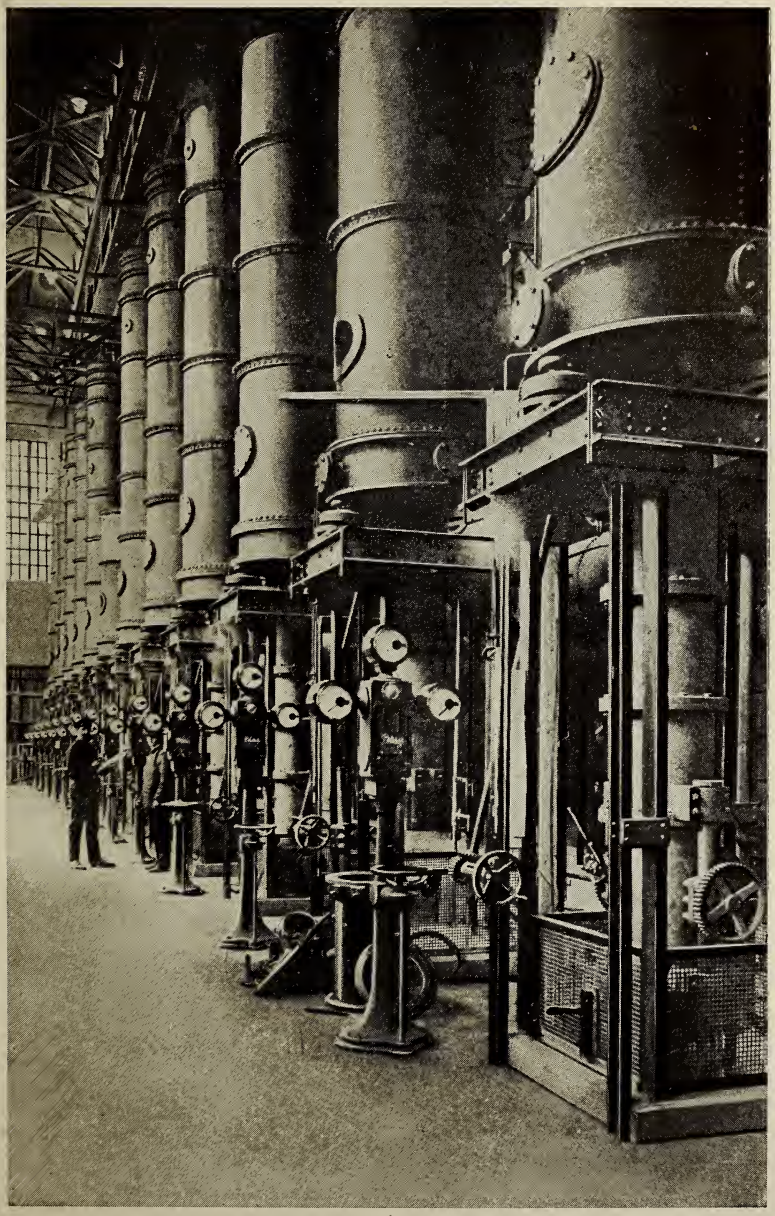
Magnésium	119,7	calories
Calcium	111,2	—
Silicium	90,0	—
Aluminium	110,0	—

L'azote est cependant inerte au point de vue de la difficulté qu'on éprouve à le faire sortir dans les réactions de sa zone de frottement, c'est-à-dire de repos chimique. Aussi, pour provoquer les réactions dans lesquelles il intervient, doit-on généralement porter le système à une température élevée.

Les recherches sur les azotures sont assez nombreuses; on a tenté ou réalisé la préparation des azotures d'aluminium, de titane, de calcium, de magnésium, de silicium. Très souvent on n'a pu obtenir, par réduction au moyen du charbon, que des carbures renfermant une plus ou moins grande quantité d'azoture. Actuellement, on obtient industriellement l'azoture de bore, l'azoture de magnésium et surtout l'azoture d'aluminium. L'azoture de titane se forme accidentellement dans les alliages ferreux de ce métal (Pl. XXIX, 2); l'affinité du titane pour l'azote est même utilisée en métallurgie pour l'épuration des aciers qu'on débarrasse de cet élément gênant par une addition de ferro-titane.

Azoture de bore. — Ce composé, qui est à la fois très réfractaire et isolant, est employé dans les fours destinés aux opérations de fusion des métaux peu fusibles tels que le tungstène, le molybdène, le titane, car il est stable même aux plus hautes températures de l'arc électrique. Il n'a pas d'affinité chimique visible, constitue un excellent calorifuge et possède une grande résistivité même à une température très élevée. C'est, en effet, un isolant électrique parfait : à 1.200°, sous une épaisseur de 3 millimètres, une différence de potentiel de 500 volts ne donne pas trace d'un courant mesurable. Il est donc tout indiqué pour constituer des fours à agglutiner les substances les plus réfractaires. Aussi l'a-t-on utilisé avec succès pour la fusion et l'agglomération du carbure de bore, du tungstène et du bore lui-même, ce dernier ne fondant qu'à 2.300°. Le four électrique à azoture de bore est, pour cette raison, devenu un auxiliaire important des laboratoires industriels. — V. Bore, p. 590.

Azoture de magnésium. — La fixation de l'azote atmosphérique au moyen du magnésium préparé par voie électrolytique dans un four à aluminium, donne théoriquement un bon rende-



Batterie de fours Schönherr de 600 chevaux : usine de Kristianssand (Norvège).

ment, supérieur à celui de la fixation à l'état de cyanamide. Avec un rendement de l'électrolyse égal à 80 %, 1 kilowatt-an peut donner 630 kilogrammes de magnésium fixant 240 kilogrammes d'azote. Cependant, le magnésium est difficile à isoler à l'état pur en raison de sa faible densité qui le fait flotter sur les bains de sels fondus et l'amène au contact de l'air où il s'oxyde. On tourne la difficulté en préparant des alliages d'étain et de magnésium ; ces alliages fixent également l'azote et présentent l'avantage, grâce à leur plus forte densité, de rester au fond du mélange salin fondu.

Dans le procédé E. Beck, l'opération s'effectue ainsi qu'il suit :

On part de la carnallite, chlorure double de potassium et de magnésium (41,6 % Cl^2Mg ; 32,7 % ClK ; 25,7 % ClNa) que l'on rencontre principalement à Stassfurt, dans laquelle on fait dissoudre une certaine quantité de magnésie. L'appareil qui sert dans ce but est un four électrique à électrolyse : son pôle positif est constitué par un cylindre de charbon de cornue et son pôle négatif par une tige ou un bain d'étain. Dès que le courant traverse l'appareil, le mélange entre en fusion, puis c'est le tour de l'étain qui s'allie avec le magnésium résultant de la décomposition électrolytique du bain. Lorsque l'étain est complètement saturé, on arrête le courant et l'on fait barboter de l'azote dans l'alliage liquide rassemblé au pôle négatif. On utilise pour cela une conduite de fer protégée par un garnissage en terre réfractaire. L'étain reste inaltéré, tandis que le magnésium se combine à l'azote gazeux et forme un azoture.

Il est dès lors facile, en traitant ce composé par de la vapeur d'eau, d'obtenir de l'ammoniaque, d'après la réaction suivante :

$$Az^2Mg^3 + 3H^2O = 2AzH^3 + 3MgO.$$

On retrouve donc de la magnésie, qui peut de nouveau entrer en fabrication et abaisser ainsi le prix de revient de l'opération. Quant à l'ammoniaque, on la condense ou on l'absorbe à l'état de sels ammoniacaux (sulfate) par les moyens ordinaires.

L'emploi de fluorures fondus comme dissolvants de la magnésie est plus avantageux que celui des chlorures, parce que les fluorures ne s'électrolysent pas avant la magnésie, contrairement aux chlorures ; de plus, le bain est meilleur conducteur du courant et

augmente le degré de dissociation électrolytique de la magnésie en dissolution. Il ne faut cependant pas forcer la dose de fluorure (fluorure de baryum), qui augmente la densité du liquide et crée des difficultés pour l'entraînement du magnésium à la partie inférieure du bain ; le fluorure de baryum, dans le cas envisagé, élève en outre le point de fusion de l'électrolyse.

Azotures d'aluminium. — On peut les obtenir de différentes façons :

a) Réaction à haute température entre l'aluminium et l'air ou l'aluminium et l'azote ; entre l'aluminium, l'air et le charbon ; entre l'aluminium, le charbon et l'azote ;

b) Action de l'azote sur un mélange d'alumine et de carbure d'aluminium ; sur un mélange d'alumine et de charbon, etc.

La réduction du mélange d'alumine et de carbone s'effectue d'après la formule :

$$Al^2O^3 + C^3Al^4 + 6Az = 6AzAl + 3CO. \qquad (A)$$

La réaction s'effectue à la température de 700°.

En partant du carbone, de l'alumine et de l'azote, on a l'équation suivante :

$$Al^2O^3 + 3C + 2Az = Az^2Al^2 + 3CO. \qquad (B)$$

Cette réaction, qui s'effectue déjà dans de bonnes conditions à 1.500°, quoique très lentement, devient très rapide à 1.800°, au point que quelques minutes suffisent pour la formation de l'azoture.

Fabrication. — Le procédé généralement appliqué dans l'industrie est celui de Serpek ; il est basé sur la réaction (*B*) qui peut être aidée par la présence de certains catalyseurs tels que l'hydrogène et le fer. C. Matignon a reconnu en effet, il y a quelques années, que la fixation de l'azote sur l'aluminium se fait beaucoup moins en utilisant l'ammoniaque que l'élément azote lui-même, bien qu'à la température de la réaction le gaz ammoniac soit complètement dissocié en ses éléments. Serpek a montré depuis qu'effectivement l'hydrogène activait la réaction et que le fer et

d'autres métaux jouaient un rôle semblable. Ces catalyseurs permettent d'abaisser à 1.500° et même au-dessous la température de l'opération : cela présente un grand intérêt pratique.

Il faut du reste remarquer que le minerai générateur d'alumine, la bauxite, est toujours plus ou moins riche en fer; chauffé en présence du charbon, il peut donc fournir directement le fer nécessaire à la catalyse.

Le four électrique utilisé pour la fabrication de l'azoture d'aluminium diffère assez sensiblement des autres systèmes de fours électriques. La fabrication de ce corps nécessite en effet un milieu privé de gaz carbonique; de plus le revêtement intérieur de l'appareil, qui est un four tournant dans le genre de ceux employés dans l'industrie des ciments, doit rester solide à une température voisine de 2.000° et, en outre, demeurer isolant pour le courant électrique à cette température. L'azoture d'aluminium possédant lui-même ces qualités essentielles, on l'utilise pour le revêtement intérieur du four.

Les fours tournants sont formés de deux cylindres placés l'un au-dessous de l'autre; ils sont légèrement inclinés en sens inverse et viennent déboucher par l'une de leurs extrémités dans une chambre fixe. Dans la partie centrale du cylindre inférieur, se trouve le four électrique proprement dit. Celui-ci est chauffé par des résistances diamétrales, perpendiculaires à l'axe du cylindre et en contact par leurs extrémités avec des têtes d'électrodes noyées dans la paroi et émergeant à l'intérieur. Les résistances sont constituées par des anneaux en charbon emboîtés les uns dans les autres. Sur les têtes des électrodes à l'extérieur on peut exercer sur les rondelles de la résistance des pressions variées qui permettent d'augmenter ou de diminuer sa valeur; ces pressions sont obtenues à l'aide de simples vis de serrage. Le four comporte huit résistances à rondelles, toutes diamétrales, mais alternées alternativement dans une direction et dans la direction perpendiculaire.

Un tel four est alimenté par un courant de 10.000 ampères sous 230 volts. Chacun des deux longs cylindres de circulation du mélange initial (bauxite et charbon) a une longueur de 25 mètres; le mélange, soumis à l'action de l'azote, stationne dans le four

électrique proprement dit pendant le temps nécessaire à la réaction; on règle ce temps d'après la vitesse de circulation des matières à l'entrée de l'appareil, sa vitesse de rotation et l'inclinaison de tout le système tournant.

La bauxite est introduite dans le four par la partie supérieure du premier cylindre à l'aide d'une ouverture ménagée à cet effet; elle descend peu à peu par l'effet de la pente et du mouvement de rotation imprimé à l'appareil; elle arrive ensuite dans le four fixe où elle rencontre le charbon provenant d'une trémie; elle se mélange avec lui, puis l'ensemble passe dans le second cylindre, arrive dans le four électrique et s'y rencontre avec du gaz de gazogène circulant en sens inverse, c'est-à-dire introduit à l'extrémité inférieure du deuxième cylindre. On obtient finalement un azoture cristallisé renfermant de 30 à 35 % d'azote. Comme il se produit, en outre de l'azoture, de l'oxyde de carbone, on utilise ce dernier en le conduisant, par des dispositifs appropriés, à la base du cylindre supérieur; les calories produites servent au chauffage de la bauxite qui progresse dans ce premier cylindre en sens inverse des produits de la combustion. L'azote utilisé provient des gaz de gazogènes installés à cet effet.

Les installations récentes ont perfectionné et simplifié le four tournant précédent; celui-ci ne comporte qu'un seul cylindre. Le four électrique proprement dit, ou *section électrique* du four tournant, comme on l'appelle, a toujours la forme cylindrique, mais le système des résistances de chauffage est différent. Aux extrémités du cylindre sont encastrés dans la paroi deux énormes anneaux de charbon perpendiculaires à l'axe du four; ils sont en relation avec des parties métalliques émergeant à l'extérieur et reliées au circuit électrique d'alimentation; d'autre part, ils font saillie à l'intérieur et emprisonnent en quelque sorte, entre eux, le mélange à réduire qui, plus ou moins conducteur, forme la résistance proprement dite du four. On travaille du reste avec un excès de charbon dans le mélange des matières premières, de manière à accroître la conductibilité électrique.

L'ensemble de ce dispositif présente, au point de vue pratique, deux avantages importants, l'un économique, l'autre technique :

a) En utilisant pour le chauffage des matières premières les gaz

combustibles formés dans le gazogène après le départ de l'azote, il permet l'emploi méthodique des calories produites et réduit au minimum la quantité de chaleur à fournir par l'énergie électrique. La possibilité de calciner la bauxite avant de la mélanger au charbon supprime toute perte inutile de charbon pendant la calcination proprement dite lorsque les deux corps sont en présence.

b) En effectuant le mélange intime des matières, charbon et bauxite, avant leur arrivée dans le four électrique, et en imprimant à l'appareil un mouvement de rotation, on assure l'homogénéité et le contact parfait de ces matières solides avec le gaz azote. Le produit final obtenu, c'est-à-dire l'azoture, en bénéficie d'autant quant à sa pureté et à sa teneur en azote.

Propriétés et utilisation. — L'azoture d'aluminium, préparé au four électrique par le chauffage d'un mélange de charbon et d'alumine dans un courant d'azote, est une masse formée par des cristaux gris bleu de très petites dimensions; broyés, ils se transforment assez facilement en poudre. Cette dernière se laisse attaquer difficilement par les alcalis dilués et, même au bout de quelques jours, le contact de l'eau ne produit aucun dégagement gazeux. L'eau bouillante sous pression, l'aluminate de sodium, les alcalis, provoquent un dégagement d'*ammoniac*. Avec l'eau, on a l'équation :

$$2AzAl + 3H^2O = 2AzH^3 + Al^2O^3.$$

On opère généralement à l'aide d'une solution d'aluminate de sodium marquant 20° B. Le nitrure est chauffé sous pression dans ce liquide. L'alumine est ainsi précipitée et vient s'ajouter à celle qui provient de la décomposition de l'aluminate. Le prix de revient de l'*alumine* obtenue simultanément serait moitié moins grand que celui de l'alumine extraite directement de la bauxite par le procédé Bayer. On sait en effet que ce procédé, qui est celui le plus généralement employé, consiste à attaquer la bauxite par une lessive d'aluminate de sodium concentrée à 40° B avec un rapport moléculaire de NaOH à $Al(OH)^3$ variant de 5 à 6 et dans un autoclave à 150° environ ; la pression est de 6 à 8 kilogrammes par centimètre carré. En opérant avec l'azoture d'aluminium, on peut attaquer ce dernier à l'ébullition sous faible pression avec, comme

il a été dit, une lessive à 20° B., et on obtient précisément une liqueur marquant 20° B. Il n'est donc pas nécessaire, dans ce dernier cas, de faire comme avec la bauxite une concentration du liquide sortant des décomposeurs pour les porter de 20 à 40° B.

Cette diminution du prix de revient de l'alumine par l'emploi de l'azoture d'alumine ne peut manquer d'avoir, dans un délai plus ou moins rapproché, une répercussion importante sur le prix et le développement de l'aluminium métal.

Si, au lieu d'envisager la production simultanée d'alumine et d'ammoniaque, on a simplement en vue la fabrication de l'ammoniaque, l'emploi de l'azoture pour cette application est des plus pratiques. L'alumine, produite en même temps que l'ammoniac, peut en effet rentrer en fabrication pour fournir une nouvelle quantité d'azoture et ainsi de suite. Dans ce cas, la décomposition de l'azoture est encore simplifiée par ce fait qu'il n'est plus nécessaire d'obtenir de l'alumine pure; au contraire, les impuretés catalysantes de cette dernière facilitent la production d'un azoture riche, comme nous l'avons vu plus haut; par conséquent l'opération n'en est que plus économique et plus simple.

Comme *produit réfractaire*, l'azoture d'aluminium présente des propriétés remarquables; aussi est-il susceptible de rendre des services comme revêtement intérieur des fours fonctionnant en allure réductrice ou légèrement oxydante.

CHAPITRE XI

PRODUITS ÉLECTROTHERMIQUES A BASE D'OXYDES

Alumine, corindon et émeris artificiels. — Le *corindon* et l'*émeri* naturels sont des abrasifs estimés (dureté 9 de l'échelle de Mohs), mais ils présentent l'inconvénient d'avoir une composition et par suite une dureté variables. Les différences observées sont dues aux conditions géologiques diverses des gisements suivant les centres d'extraction. Il est par suite difficile d'assurer la fabrication des meules dans des conditions toujours identiques, à des époques différentes. Le seul remède, à la fois efficace et économique, est donc de substituer aux abrasifs naturels des produits artificiels ayant au moins la même dureté et, en outre, une plus grande homogénéité due à une composition sensiblement constante. C'est le but de la fabrication électrothermique des abrasifs à base d'*alumine fondue*. Cette substance répond en effet précisément aux diverses conditions d'emploi qui viennent d'être indiquées ; on la fabrique aisément en grandes quantités au four électrique à partir de la *bauxite* (v. p. 252) et le produit obtenu a reçu des noms différents suivant son origine. C'est ainsi que l'*électrit* est la matière fabriquée par la Société du carborundum dont les usines, en France, sont à La Bâthie (Savoie); 2.000 chevaux y sont utilisés à sa fabrication. La Compagnie Norton fabrique l'*alundum* à raison de 15.000 tonnes par an et lui consacre 3.600 chevaux. Ses trois principales usines se trouvent à Worcester et Niagara Falls (Etats-Unis), et à Wesseling (Allemagne); elle fabrique elle-même les meules en agglomérés d'alundum. Le *borocarbone* [1] est fabriqué à l'usine du Plan d'Arem

[1] Ainsi désigné commercialement, bien que sa dureté soit très inférieure à celle du *borure de carbone* (v. p. 394) et sa composition toute différente.

(Haute-Garonne). La Compagnie française de l'*aloxite*, filiale de la Carborundum C°, a son usine à Sarrancolin (Hautes-Pyrénées) et dispose de 1.000 chevaux environ. Enfin, la Société Diamantinwerk fabrique aux usines de Rheinfelden (Allemagne) l'abrasif appelé *diamantin*. L'*adamite* est un produit similaire.

Fabrication. — La fabrication de ces divers produits, qui sont tous à base d'alumine fondue plus ou moins pure, s'effectue de la manière suivante :

La bauxite, ayant subi à la mine un premier triage, suivi de lavage, parvient à l'usine, où elle est concassée, triée à la main, broyée et même parfois lavée de nouveau. Elle est soumise ensuite à une calcination ayant pour but de chasser l'humidité et l'eau de constitution qu'elle renferme.

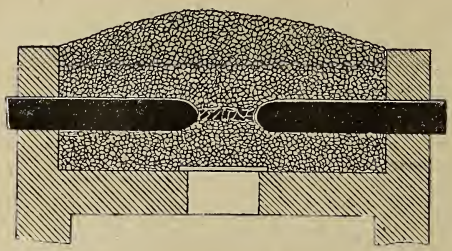


Fig. 232.— Four à résistance pour la fabrication de l'émeri artificiel.

Cette opération s'effectue généralement dans un four rotatif, incliné légèrement sur son axe ; le chauffage est assuré, soit par gazogène, soit par pulvérisation de charbon ; le premier moyen est préférable, au point de vue de la pureté du produit calciné. La bauxite est introduite d'une façon continue à l'extrémité supérieure du four et descend lentement jusqu'à l'orifice inférieur. Une température de 800° à 1.000° suffit pour obtenir un produit ne titrant pas plus de 1 % d'eau.

La charge introduite dans le four électrique (bauxite calcinée, additionnée ou non de charbon et d'autres matières) varie suivant les usines et même, pour chaque usine, selon la nature du produit à obtenir. Dans beaucoup de cas, on cherche en effet à modifier, dans un sens déterminé, les propriétés abrasives du corindon, en ajoutant au lit de fusion certaines substances; les principales sont la magnésie, l'oxyde de fer, la silice, l'oxyde de titane, la glucine et l'anhydride borique.

Les fours électriques de fabrication peuvent fonctionner de

deux façons différentes : par *coulée* ou par *pains*. A chacun de ces modes correspondent des types de fours différents.

Dans la *marche par coulée*, on emploie de préférence des fours à sole conductrice, dans lesquels le courant passe à travers la charge, de l'électrode supérieure mobile à la sole qui constitue la seconde électrode. Ces fours peuvent être fixes et munis d'un trou de coulée placé au niveau de la sole. Lorsque la cuve du four contient une quantité suffisante de produit fondu, on débouche le trou de coulée et le corindon liquide s'écoule dans une lingotière.

Le travail par coulée avec un four fixe est cependant défectueux, car le débouchage du trou de coulée par perçage au burin de l'alumine solidifiée est extrêmement pénible et finit même par devenir impossible, étant donné sa grande dureté; le perçage électrique ne peut pas non plus être employé, en raison de la trop faible conductibilité de l'alumine.

Il vaut mieux se servir d'un four du type basculant, muni d'un bec supérieur de coulée, analogue en somme au four à acier Héroult; on coule le corindon liquide en inclinant suffisamment le four.

La fabrication du corindon par coulée a cependant été à peu près délaissée, car le refroidissement brusque résultant de la coulée produit une trempe du corindon qui devient ainsi beaucoup trop fragile.

Dans la *fabrication par pains*, généralement adoptée aujourd'hui, on laisse le four se remplir complètement, en soulevant progressivement les électrodes à mesure que la couche d'alumine fondue augmente d'épaisseur. Lorsque la cuve est pleine, on abandonne au refroidissement lent le pain de corindon que l'on extrait ensuite; une chambre annulaire forme récupérateur de chaleur.

Le four Higgins est spécialement étudié en vue de la fabrication du corindon en pains. Sur une sole réfractaire est posée une enveloppe en tôle de fer, de forme tronconique, ouverte à ses deux bases. On a prévu un dispositif de refroidissement par ruissellement d'eau sur la paroi extérieure du four. Celui-ci est du type à électrodes verticales en série, suspendues au-dessus de la charge; le courant arrive par une électrode et sort par l'autre, après avoir formé deux arcs avec la matière à traiter. Il existe un type de four

Higgins à cuve rectangulaire et double dispositif de ruissellement d'eau.

Le four à corindon de la « Carborundum C° » est à peu près analogue au précédent; la différence essentielle réside dans le fonctionnement du four. Les deux électrodes en série plongent ici dans le corindon liquide qui constitue la résistance de chauffage; il n'y a pas d'arc.

Dès qu'un four est plein de corindon, on lève les électrodes et l'on retire la cuve qui est généralement montée sur roues. On la remplace aussitôt par une cuve vide, de façon à reprendre la fabrication aussi rapidement que possible et à diminuer l'usure des électrodes par combustion au contact de l'air.

Lorsque le pain est froid, on le sort de la cuve et on le nettoie soigneusement. On fait d'abord sauter le disque d'alliage qui forme le culot du pain; en outre, on enlève, soit à la hachette, soit au burin pneumatique, la croûte périphérique de matières non transformées. On débite ensuite, en blocs plus petits, à l'aide d'un casse-fonte, la masselotte de corindon dont le poids atteint parfois 2 à 3 tonnes. Les débris passent alors dans de robustes broyeurs à mâchoires qui les réduisent en une poudre grossière. Le produit subit enfin divers traitements, dont un lavage à l'eau ou à certains agents chimiques. Un tamisage mécanique sépare et classe la matière, d'après la grosseur du grain, en diverses catégories de poudres, qui sont transformées en meules, pierres à aiguiser, toiles à polir, etc.

Dans les usines où la fusion réductrice de la bauxite, en présence d'une certaine quantité de carbone, reste le procédé fondamental ou tout au moins le traitement initial, certaines précautions supplémentaires doivent être prises en vue de l'obtention d'un corindon de bonne qualité.

C'est ainsi que l'affinage réducteur a l'inconvénient de provoquer la formation d'une petite quantité de carbure d'aluminium qui passe dans l'alumine fondue. Or, ce carbure jouit de la propriété d'être, comme le carbure de calcium, décomposé par l'eau et par l'humidité de l'air; le corindon artificiel risquerait donc de se déliter et de tomber spontanément en poussière.

Pour remédier à cet inconvénient, certaines usines fondent sim-

plement la bauxite naturelle ou une bauxite modifiée ayant exactement la composition requise pour l'abrasif. La fusion s'effectue sans affinage, en s'efforçant même d'éviter la réduction par le carbone des électrodes. Ce procédé s'applique en remplaçant les électrodes ordinaires par des électrodes en graphite, moins oxydables, et en chargeant bas, à fleur d'arc, de manière à fondre la bauxite aussi rapidement que possible. Mais le produit, même obtenu dans ces conditions, renferme de petites quantités de carbure d'aluminium, qu'il faut détruire. Après concassage et broyage, on soumet donc le corindon, soit à un grillage oxydant, soit à un chauffage à 1 200° avec du chlorure de sodium.

Les blocs de corindon fondu contiennent toujours des grains d'alliage qui restent disséminés dans la masse ; on doit donc faire subir au produit un triage pour le débarrasser de ces inclusions métalliques. On effectue de même une séparation électromagnétique des limailles de fer, dont l'introduction est due à l'usure des broyeurs.

Suivant le système de four utilisé et la marche de la fabrication, le rendement varie dans d'assez larges limites. C'est ainsi que, d'après M. Flusin, la production est voisine de 4 tonnes de matière fondue par cheval-électrique-an, si l'on se contente de la fusion pure et simple du minerai ; elle n'est que de 2,5 à 3 tonnes dans le cas d'un affinage réducteur avancé.

Il existe d'autres procédés électrothermiques relatifs à l'obtention d'alumine plus ou moins pure. C'est ainsi que la « Société des produits abrasifs et alumineux de Provence » fabrique de l'*alumine anhydre fondue* en partant de la bauxite rouge contenant au moins 18 % de fer. La chauffe se fait en deux phases : dans la première, la température n'est poussée que jusqu'à 1.200° C. environ et, dans la seconde, jusqu'à 1.800°. Le mélange initial comprend :

Bauxite	1.300	kilogrammes
Coke	800	—

Dans un autre procédé, on emploie le mélange suivant :

Bauxite	760	kilogrammes
Coke	700	—
Fondant	90	—

Le fondant est du carbonate de calcium, de la potasse ou de la soude. Les matières premières, intimement mélangées, sont disposées en couches alternées de manière à faciliter les réactions et l'obtention d'un produit très homogène.

Dans le procédé Hasslacher, on se contente d'augmenter la dureté et par suite la pureté de l'émeri ordinaire en le fondant dans un four à résistance (*fig.* 232) analogue au four Acheson. La charge comprend donc uniquement des morceaux d'émeri de grosseur moyenne disposés autour des électrodes. Celles-ci sont réunies par une sorte de canal rempli de coke et formant résistance de chauffe. Une fois fondue, la matière se rassemble à la partie inférieure de l'appareil où est ménagée une ouverture pour la coulée. Le produit définitif est une sorte de corindon, beaucoup plus dur que l'émeri et employé à cause de sa richesse plus grande en alumine.

Utilisation. — La plupart des diverses substances dont il vient d'être question sont utilisées, non seulement comme *abrasifs*, mais aussi comme *matières réfractaires*. C'est le cas notamment de la variété *alundum* dont les emplois dans l'industrie chimique sont très variés.

Il existe deux formes d'alundum : l'une, blanche et cristalline, contient moins de 1 % d'impuretés ; l'autre, d'un rouge brun et vitreux, en renferme de 6 à 8 %, consistant généralement en oxydes de fer et de titane et en silice. Le produit pur et blanc fond entre 2.050 et 2.100° ; le produit brun possède un point de fusion de 50° environ moins élevé. Le coefficient de dilatation linéaire est de 0,000.007.8 pour la variété blanche et de 0,000.008.5 pour la variété brune. La conductibilité calorifique est environ double de celle de la porcelaine et trois à quatre fois plus forte que celle des argiles les plus réfractaires. La dureté dépasse 9, mais n'atteint pas 10. Le poids spécifique varie de 3,93 à 4.

Les deux variétés sont inattaquables aux acides et aux alcalis ; les carbonates alcalins en fusion n'exercent qu'une action tout à fait superficielle. Les scories basiques ou acides amènent une dissolution très lente ; les scories acides sont celles dont l'attaque est la plus nette.

Des expériences ont été faites sur l'emploi des briques d'alun-

dum pour le revêtement des fours. Un four Héroult, dans une usine du Niagara, fut essayé pendant six mois avec sa chambre intérieure en briquets d'alundum; le revêtement est resté en bon état pendant toute cette durée de service. Les températures atteintes sont nettement plus élevées que dans les fours à acier et telles qu'un revêtement de silice est hors d'usage en 5 à 6 heures.

En ce qui concerne l'attaque des objets en alundum par les réactifs ordinaires des laboratoires, on constate qu'un premier traitement à l'acide sulfurique et à l'acide chlorhydrique produit une légère perte de poids, mais jamais plus de 0,02 à 0,03 $^0/_0$; un traitement plus prolongé est sans action. On ne saurait donc trop recommander de soumettre d'abord à ce premier traitement acide les objets neufs en alundum.

La température de ramollissement de l'alundum est d'environ 100° inférieure à sa température de fusion. Les objets agglomérés résistent à 1.950°, mais peuvent être, à cette température, déformés par pression. Les essais de fusion qui ont été faits ont eu des résultats assez variables ; les difficultés de l'opération n'ont permis d'obtenir par coulée que des formes très simples.

La méthode d'emploi qui est apparue comme la plus facile consiste à mélanger les grains broyés avec un agent agglomérant, de nature réfractaire et céramique, à mouler les pièces désirées à la façon des potiers et à les cuire dans un four à porcelaine. Les objets obtenus sont plus réfractaires que l'agglomérant employé, et même, dans la plupart des cas, plus réfractaires que l'alumine amorphe. Il en est d'ailleurs de même du produit non aggloméré, mais en poudre fine, et c'est là un fait que la chimie physique devra expliquer. La quantité d'agglomérant varie suivant les cas, mais jamais la température de fusion ne descend au-dessous de 1.950°.

Les autres propriétés ne sont que peu modifiées. Ainsi, le coefficient de dilatation, dans les objets agglomérés les plus réfractaires, est de 0,0000059. La conductibilité calorifique est environ deux fois celle de la porcelaine. La résistance mécanique est élevée, même à haute température. Les variations de résistance électrique avec la température donnent, d'après De Kay-Thompson, les résultats suivants :

A 535° C.	476×10^4 ohms
721	49×10^4 —
908	24×10^5 —
1.040	$7{,}5 \times 10^5$ —

Les moufles d'alundum se distinguent par leur haute conductibilité calorifique et leur point de fusion élevé. Leur durée est de 4 à 5 fois plus longue, dans les fours à gaz, que celle des moufles ordinaires en terre réfractaire. Ils se prêtent particulièrement bien à la chauffe électrique par enroulement, telle qu'elle se pratique dans les fours de laboratoire. Ils ont l'avantage sur le quartz d'être plus réfractaires et plus solides. En revanche, ils sont poreux et ne peuvent être utilisés pour les fours qui doivent être imperméables aux gaz.

Les tubes d'alundum sont semblables aux moufles et ont trouvé des applications analogues ; ils sont également poreux mais peuvent servir de tubes de protection pour les pyromètres.

Il existe divers types de creusets d'alundum, qui sont eux aussi, poreux. Ils ne peuvent servir, comme on l'a vu, si l'on a des scories ou des sels capables de produire une attaque, mais les métaux, y compris le platine, peuvent y être fondus sans inconvénient. L'excessive porosité elle-même de ces objets a pu être utilisée dans les laboratoires. On peut réaliser ainsi des creusets réalisant toutes les conditions des creusets filtrants, sans l'inconvénient d'avoir à préparer la pâte d'amiante, et la porosité peut être de telle nature que les substances les plus finement divisées soient entièrement retenues.

Les précipités analytiques usuels sont complètement et sûrement séparés et peuvent ensuite être calcinés directement dans le creuset, en raison de sa grande conductibilité calorifique. Le graphite lui-même peut être entièrement séparé du milieu où il se trouve en suspension.

On fait également de grandes plaques filtrantes d'alundum, qui sont utilisées pour les préparations organiques et la bactériologie.

Les vases d'extraction en alundum peuvent se nettoyer par simple calcination, et servir un grand nombre de fois. Enfin on peut employer des nacelles de combustion en alundum, en raison de leur bonne conductibilité calorifique, de leur solidité mécanique et de leur inattaquabilité chimique.

Les revêtements d'alundum ont été eux aussi appliqués avec succès, pour garnir l'intérieur de creusets ou de fours pour hautes températures. Ce revêtement ne fond ni ne se combine au carbone à 1.750° ; on emploie ainsi des creusets garnis d'alundum, de taille beaucoup supérieure à celle des creusets que l'on pourrait réaliser entièrement en alundum.

Rubis et saphir: — Il est facile de préparer au four électrique du rubis et l'expérience ne demande que quelques instants. Une certaine quantité d'alumine additionnée d'une faible proportion de sesquioxyde de chrome entre en fusion rapidement et fournit par refroidissement des cristaux rouges se détachant de la masse. Il convient de surveiller de près l'expérience, car si on la prolonge, l'alumine se volatilise entièrement et il ne reste rien dans le creuset après l'opération.

On peut du reste mettre à profit cette volatilisation rapide de l'alumine à la température de l'arc électrique pour obtenir de gros cristaux rhomboédriques. Dans ce but, le four est muni d'une ouverture dans laquelle s'engage un tube en matière réfractaire qui arrive dans une chambre de condensation en forme de moufle et chauffée extérieurement à la température de 1.500° environ.

On fait arriver dans l'axe du tube un courant d'air humide en même temps que dans le creuset du four on projette à intervalles rapprochés de petites quantités de fluorure d'aluminium ou de cryolithe qui sont immédiatement volatilisées. Sous l'influence de la vapeur d'eau, le fluorure gazeux est décomposé : il se produit de l'acide fluorhydrique tandis que l'alumine libérée vient se déposer sur les parois du tube sous forme de cristaux rhomboédriques qui s'accroissent continuellement si l'opération est bien conduite. L'emploi du courant alternatif est nécessaire pour éviter les phénomènes de décomposition électrolytique, qui diminueraient beaucoup le rendement de l'appareil en rubis.

La préparation du saphir est analogue ; seule la nature du colorant où du mélange du colorant diffère (titane, cobalt, etc.).

Baryte. — 1° *Emploi du ferrite de baryum.* — Nous indiquons plus loin (p. 573) l'emploi des ferrites alcalins et alcalino-terreux

pour la fabrication des alcalis des métaux entrant dans leur composition. Le ferrite de baryum $Fe^2O^3 + BaO$ peut ainsi être utilisé pour la préparation industrielle de la baryte.

La matière première de la fabrication du ferrite de baryum est le carbonate de baryum provenant du désucrage barytique des mélasses. Après l'avoir desséché, on le mélange avec du sesquioxyde de fer, de manière à obtenir la réaction suivante :

$$CO^3Ba + Fe^2O^3 = Fe^2O^3,BaO + CO^2.$$

Le mélange est chargé dans un four électrique. Le ferrite de baryum se forme très rapidement ; grâce à sa grande fluidité à cette température, on le recueille par coulée. Après refroidissement, on obtient des lingots de ferrite présentant l'aspect métallique et qu'on broie dans des concasseurs à mâchoires.

Ce ferrite de baryum, traité par l'eau chaude, donne une solution de baryte qui, après filtration, est envoyée dans des cristallisoirs. On obtient de la sorte un produit très pur, tandis que l'oxyde de fer produit en même temps peut servir à une nouvelle fabrication de ferrite.

Comme rendement, 90 % environ du carbonate de baryum employé sont transformés en baryte hydratée ; 10 % restent inaltérés. D'après l'équation chimique ci-dessus, le mélange initial devrait comprendre les pourcentages suivants de matières premières :

Carbonate de baryum.....	197 parties
Sesquioxyde de fer.....	160 —

Il faudrait donc employer, en poids :

Carbonate de baryum.....	100 kilogrammes
Sesquioxyde de fer.....	81,2 —

L'oxyde de fer ayant surtout une action de présence, puisqu'il est constamment régénéré, peut être pratiquement utilisé en quantité moindre que celle indiquée ci-dessus. C'est ainsi qu'un mélange de 100 kilogrammes de carbonate pour 25 kilogrammes seulement de sesquioxyde donne un aussi bon rendement qu'en employant les quantités théoriquement nécessaires. La presque totalité du carbonate de baryum se trouve en effet transformée en hydrate.

2° *Emploi direct du carbonate de baryum.* — Le carbonate de baryum ou *withérite* peut être employé directement pour la fabrication électrothermique de la baryte, l'opération étant très simple. Il suffit en effet de traiter au four électrique un mélange de ce minéral et de charbon ; il se forme du carbure de baryum, d'après l'équation suivante :

$$CO^3Ba + 4C = C^2Ba + 3CO.$$

Cette réaction est analogue à celle qui donne lieu à la production industrielle du carbure de calcium.

Traité par l'eau froide, le carbure de baryum donne de l'acétylène et de la baryte hydratée, comme le montre la réaction ci-dessous :

$$C^2Ba + 2H^2O = BaO^2H^2 + C^2H^2.$$

Malheureusement la withérite n'existe pas en gisements suffisamment abondants pour donner lieu à une fabrication importante. Aussi est-il préférable de partir, comme dans la méthode précédente, du carbonate de baryum provenant du traitement des mélasses par la baryte et l'acide carbonique.

Ce procédé est utilisé en Italie par différentes sociétés de fabrication du carbure de calcium et dérivés, entre autres par la *Société italienne des fours electriques*, la *Société électrochimique de Pont Saint-Martin* et, au Canada, par la *Dominion Sugar C°*.

L'opération s'effectue comme suit :

On mélange les résidus de la défécation des mélasses avec du charbon dans des proportions déterminées, et l'on introduit le tout dans des fours électriques à fond mobile ; la matière, qui a été partiellement desséchée avant le mélange, finit par perdre toute son humidité en traversant les conduites d'alimentation des fours.

Dans chaque four, se trouve un tube à peu près vertical, par lequel on introduit les matières premières ; concentriquement et extérieurement à ce tube s'en trouve un second, d'un diamètre beaucoup plus grand. Cette disposition a pour but de permettre à l'oxyde de carbone dégagé pendant la réaction de s'échapper en brûlant, grâce à des ouvertures ménagées dans le gros tube.

Ce procédé n'est cependant pas exempt d'inconvénients : la

grande quantité d'eau que contiennent les écumes de défécation des mélasses, et qu'il faut évaporer, occasionne une dépense de chaleur inutile ; ensuite, la nécessité d'être installé le plus près possible des sucreries auxquelles on vend la baryte, à cause des frais de transport des écumes à traiter, limite forcément les débouchés de ce composé.

Quant au gaz acétylène produit au cours de l'opération, il est généralement utilisé pour la fabrication du noir de fumée (noir d'acétylène).

Dans le procédé Battistoni et Rotelli, exploité aux usines San Giovanni in Lupato, près de Vérone, on soumet au four électrique le mélange de carbonate de baryum et de carbone, et l'on obtient directement de la baryte anhydre avec dégagement d'oxyde de carbone. La masse fond et la réaction se poursuit régulièrement. On utilise une puissance de 2.500 à 3.000 chevaux environ, qui est employée sous forme de courant continu à 50-65 volts. Les fours sont du type à arc ; leur puissance est de 100 kilowatts. L'opération dure trois heures et produit un bloc de 250 kilogrammes environ contenant de 86 à 93 $^0/_0$ de baryte anhydre suivant la région du bloc.

3° *Emploi du sulfate de baryum.* — On emploie le sulfate de baryum naturel ou *barytine* qu'on chauffe au four électrique en présence d'une certaine quantité de charbon. Il faut que la quantité de charbon employée soit suffisante pour ne transformer qu'une partie seulement du sulfate en sulfure. On a la réaction suivante :

$$SO^4Ba + 4C = BaS + 4CO.$$

Le sulfure de baryum ainsi formé réagit sur le sulfate resté libre et transforme celui-ci en baryte avec dégagement de gaz sulfureux, suivant la réaction :

$$3SO^4Ba + BaS = 4BaO + 4SO^2.$$

Ces deux équations peuvent se réunir en une seule, et l'on a alors l'égalité :

$$SO^4Ba + C = BaO + SO^2 + CO.$$

Avec ce procédé, on peut obtenir un mélange contenant 60 $^0/_0$ de baryte et environ 40 $^0/_0$ de sulfure de baryum; la quantité de sulfate non décomposé est inférieure à 1 $^0/_0$.

Les usines de la « United Baryum Company », situées aux États-Unis, fabriquent environ 1.200 kilogrammes de baryte journellement par cette méthode, chaque usine comprenant 3 fours absorbant chacun 2.400 ampères sous 120 volts. Dans ces fours, recouverts intérieurement de blocs de carbone, descendent des électrodes placées verticalement et pouvant être abaissées ou relevées au moyen de petits moteurs électriques. Chaque électrode passe dans une ouverture carrée aménagée dans le couvercle du four formé par une espèce de grille en tuyaux de fer dans lesquels circule de l'eau froide et enfermés dans une substance isolante.

Les fours électriques sont alimentés très lentement, car si le travail s'effectue trop précipitamment, il se produit un dégagement tumultueux de gaz qui gêne les ouvriers. On procède à la coulée de la matière lorsque l'opération est terminée. On recueille ainsi la baryte sous forme de blocs ayant environ 90 centimètres de largeur sur $1^m,20$ de longueur avec une épaisseur de 7 à 8 centimètres. Après refroidissement, on concasse ces blocs et on les traite par de l'eau chaude, de manière à obtenir une solution qu'on abandonne ensuite à elle-même dans des cuves de cristallisation où l'hydrate de baryte se sépare en cristaux. Ces derniers sont lavés aussitôt après à l'eau froide, puis passés dans des essoreuses et finalement mis en tonneaux pour l'expédition.

La solution qui contient encore le sulfure de baryum sert à la fabrication des sels de baryte, principalement du carbonate de baryte et du sulfure. On a cherché à utiliser aussi l'acide sulfureux produit pendant la réaction à la fabrication de l'acide sulfurique; une tonne de baryte produit, en effet, une quantité de gaz sulfureux suffisante pour faire une demi-tonne d'acide sulfurique à 50 $^0/_0$. Le prix de revient de la baryte en est diminué d'autant.

Glucine. — La glucine ou oxyde de glucinium peut être obtenue au four électrique à partir de l'émeraude pierreuse (*émeraude de Limoges*) dont la composition chimique répond à la formule $Gl^4Al^2Si^6O^{18}$. Si l'on chauffe ce minéral, à la température de l'arc

électrique, il entre d'abord en fusion et dégage ensuite d'abondantes vapeurs constituées au début par de la silice presque pure, qui se dépose sous forme de feutrage épais sur les parois refroidies de l'appareil. Si l'on examine les dépôts les plus rapprochés de la partie chauffée, on constate que leur teneur en silice diminue, quoique étant supérieure à la quantité renfermée normalement dans l'émeraude. Au contraire, la partie la plus fixe ne renferme guère que la moitié de la silice de l'émeraude, soit 30 % environ.

En opérant dans un creuset et en arrêtant la chauffe lorsque le dégagement de silice se ralentit, il reste une matière fondue constituée par un silicate directement attaquable par les acides. On traite celui-ci par de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique; on obtient une solution contenant un mélange de sulfate d'alumine, de *glucine* et de fer. Le liquide étant décanté, on lave le précipité et on concentre la solution. On traite alors le liquide par du carbonate de potasse qui sature partiellement l'excès d'acide, et on laisse refroidir; il se forme un dépôt abondant d'alun qui entraîne la majeure partie de l'alumine.

Après des traitements successifs par l'acide nitrique, le ferrocyanure de potassium, le nitrate de cuivre, l'hydrogène sulfuré, on obtient finalement de la glucine en solution nitrique, exempte de fer. On la précipite de sa solution au moyen de l'ammoniaque, et, après trois ou quatre jours de repos, on décante le liquide qui surnage et on le remplace par une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, qui dissout la glucine et laisse un dépôt blanc d'alumine. On filtre alors la solution, on la porte à l'ébullition, et le précipité formé est lavé soigneusement, puis traité par l'acide azotique pur. Une dernière opération consistant à évaporer la liqueur et à calciner le résidu permet d'obtenir de la *glucine absolument pure*, ne donnant au spectroscope aucune marque de la présence d'un autre métal.

Monox. — On donne le nom de *monox* à un composé de synthèse formé de protoxyde de silicium, d'où son nom (*monoxyde*), et répondant à la formule SiO. Il se fabrique au four électrique en portant à la haute température de l'arc un mélange de sable et de

coke ou de sable et de carborundum. On a alors l'une des deux réactions suivantes :

$$SiO^2 + C = SiO + CO$$

ou :

$$2SiO^2 + CSi = 3SiO + CO.$$

L'appareil qui sert à cette fabrication (*fig.* 233) se compose d'un récipient cylindrique en fonte B, garni intérieurement de briques réfractaires. Deux électrodes de graphite *a* glissent à frottement dans des boîtes A dans lesquelles circule continuellement de l'eau froide. Au-dessus du récipient B, se trouve une chambre de condensation C au fond de laquelle un certain nombre de râclettes sont mises en mouvement ; elles sont destinées à faire tomber le protoxyde de silicium déposé sur ses parois. Afin d'activer la marche de l'opération, on fait partiellement le vide dans la chambre C et on la refroidit extérieurement par une circulation d'eau froide : cette dernière action a pour but d'abaisser brusquement la température du protoxyde de silicium dès qu'il se forme, car, un peu au-dessus de sa température de formation, il se dissocie en silicium et en silice.

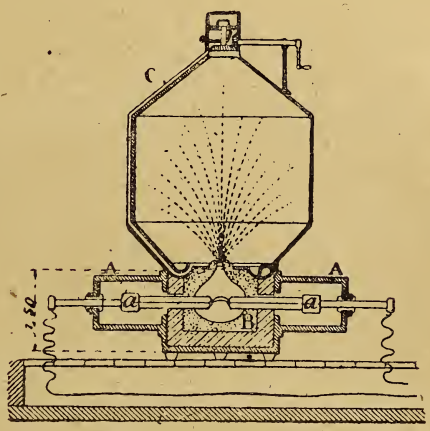


Fig. 233. — Four à monox.

Pour mettre en marche l'opération, c'est-à-dire amorcer l'arc, on commence par tasser le mélange des matières premières sur le pourtour intérieur du récipient B, puis on enfonce, un peu au-dessus du centre et dans la charge elle-même, un anneau de graphite ayant environ 18 centimètres de diamètre ; on extrait enfin une partie de la charge qui a pénétré dans son intérieur. Dès que l'arc se forme, la réaction a lieu : il se dégage du protoxyde de silicium et de

l'oxyde de carbone qui s'échappent tous deux par l'ouverture supérieure du récipient B. Le protoxyde de silicium se condense peu à peu sur les parois de la chambre C et, quand toute la charge a été transformée, on arrête le four, on rapproche les électrodes *a*, on recueille le produit déposé et l'on recommence une nouvelle opération. Celle-ci diffère simplement de la première par ce fait qu'il n'est plus besoin, cette fois, d'employer un anneau de graphite pour amorcer l'arc.

En outre de ses propriétés abrasives, le monox se signale par sa grande inaltérabilité à l'air, sa grande plasticité et surtout sa très faible densité apparente : 1 kilogramme de poudre de monox, non tassée, occupe en effet un volume de 25 litres environ. Sa densité réelle est de 2,24 environ. Il constitue également un très bon calorifuge.

Quartz fondu : fabrication. — Le quartz possède un ensemble de propriétés spéciales qui permettent de lui réserver dans les laboratoires et dans l'industrie des applications importantes. Sa grande résistance chimique, son point de fusion élevé, son insensibilité à l'égard des variations brusques de température, son pouvoir isolant, sa grande transparence pour des rayons de faible longueur d'onde, constituent autant de qualités qu'on ne trouve réunies dans aucune autre substance.

Cependant, comme pour la plupart de ses applications le quartz doit être transformé en objets moulés, il est évident que c'est seulement sous la forme fondue qu'il peut être pratiquement utilisé ; il serait en effet impossible de tailler économiquement des creusets et des tubes dans des cristaux naturels de quartz. Aussi est-ce seulement depuis que la fusion de cette substance est devenue une opération courante par l'emploi du four électrique que les emplois du quartz ont pu se multiplier rapidement.

Il existe actuellement deux variétés principales de quartz fondu : l'une *transparente* et homogène, d'un prix assez élevé, l'autre seulement *translucide*, beaucoup plus commune et de fabrication plus facile.

La difficulté de préparation des objets en quartz fondu tient non seulement à la haute température de fusion de la silice, mais aussi

à l'affinité de ce corps pour la matière constituant les récipients destinés à le contenir à l'état liquide; elle est en outre assez coûteuse, vu la quantité de chaleur nécessaire. En admettant pour le prix du cristal de roche brut le chiffre de 10 francs, le même poids de quartz fondu transparent, utilisé à l'état d'appareils de laboratoire, vaut 50 à 60 fois plus, soit de 500 à 600 fr.

Les pertes de chaleur, c'est-à-dire d'énergie électrique, tiennent d'abord à l'emploi du charbon comme matière constituante des creusets de fusion; le charbon, mauvais conducteur de la chaleur, ne se laisse que lentement pénétrer par celle-ci [1], il en est de même de la matière à fondre, le quartz. Voici, d'après O. Vogel, la dépense d'énergie nécessaire pour porter 1 gramme de sable pur à des températures croissantes :

TEMPÉRATURES	WATTS-HEURE	CALORIES
Jusqu'à 150°	93	560
— 300	166,6	960
— 400	180,0	1.560
— 500	173,3	1.540
— 600	188,3	1.620
— 700	290,0	2.500
— 800	238,3	2.050
— 900	281,7	2.440
De 1.240 à 1.325°	»	3.039

Les chiffres de la troisième colonne donnent le nombre de petites calories qu'exige l'échauffement d'un gramme de sable pour 1° entre les limites de température indiquées dans la première colonne.

En outre de la matière propre du quartz, il faut signaler l'influence de l'*air interposé* entre les grains : le cristal de roche s'échauffe plus facilement que le silex et surtout que le sable. L'*eau*

[1] Lorsqu'on fond du quartz dans un tube en charbon, ce tube rayonne à l'extérieur une quantité d'énergie importante. Si on le chauffe trop lentement, les pertes deviennent énormes; si on le chauffe très vite, il se forme, contre sa paroi intérieure, une couche de silice fondue qui intercepte presque complètement la chaleur jusqu'au centre de la masse quartzeuse. Cette double remarque a été appliquée à la fabrication des tubes de quartz mi-fondu et mi-naturel (v. p. 555).

que renferment en plus ou moins grande quantité toutes les variétés de silice intervient également; on ne s'en débarrasse totalement que par chauffage à 600-700°. Il y a donc une dépense préliminaire d'énergie sous cette double influence. Le quartz fondu directement sans avoir subi cette chauffe préalable est plein de soufflures qu'il est ensuite très difficile d'éliminer.

Quartz opaque. — Au début, on utilisait des vases en iridium, métal inattaquable par la silice liquide; la fusion était réalisée à l'aide du chalumeau oxhydrique. Dans ces dernières années, on a substitué à ce dernier le four électrique; à l'iridium, beaucoup trop coûteux, on a substitué le charbon. Récemment, on a remplacé ce dernier par de la terre de zircone grillée, dont le point de fusion est de 100° environ plus élevé que celui du quartz et qui est sans action sur lui. Le revêtement intérieur du four est lui-même composé de silice; comme celle-ci ne nécessite pas une fluidité complète, mais seulement l'état pâteux, pour pouvoir être travaillée par soufflage ou étirage, la durée des récipients de fusion peut être très longue et le produit obtenu exempt d'impuretés.

Pour les objets courants de laboratoire, qui ne nécessitent pas une matière transparente, on n'emploie pas le quartz hyalin (cristal de roche pur), mais du sable siliceux aussi pur que possible. Aux fours électriques à arc, qui ne se prêtent pas suffisamment au réglage de la température, on a substitué les fours à résistance en charbon avec revêtement intérieur siliceux.

Un réglage défectueux de la température entraîne en effet la volatilisation d'une partie de la silice, d'où un mauvais rendement et, en outre, formation de siliciure de carbone aux dépens du charbon des électrodes et des vapeurs de silice.

L'emploi des fours à résistance permet d'obtenir après refroidissement une masse translucide, à reflets soyeux semblables à ceux de la nacre et dus à de nombreuses bulles d'air étirées en canaux. L'air ainsi emprisonné provient lui-même des multiples espaces situés entre les grains de sable au moment de la fusion (Pl. XXXVIII, 1-2). Ces bulles n'ont du reste aucun inconvénient dans la pratique.

Récemment, on a imaginé un procédé de fusion et de moulage qui permet d'obtenir en quartz des récipients ayant des formes et

des dimensions quelconques. A cet effet, l'intérieur du four a le profil de l'objet à fabriquer. Une lame de charbon qui le traverse suivant l'axe peut être chauffée au rouge blanc par le passage du courant ; elle est percée de trous par lesquels on peut souffler de l'air.

L'appareil était rempli de sable siliceux, on chauffe au blanc la plaque de façon que sa surface se recouvre d'une certaine épaisseur de silice fondue. L'excès de sable non fondu est évacué par une ouverture ménagée à la base du four. On donne alors un coup de feu pour échauffer davantage la matière fondue, et, en même temps et brusquement, on envoie un fort courant d'air dans la plaque creuse de charbon : la couche de silice extérieure s'en détache et, distendue, vient se coller contre la paroi intérieure du four en se moulant sur ses contours. Certaines usines possèdent

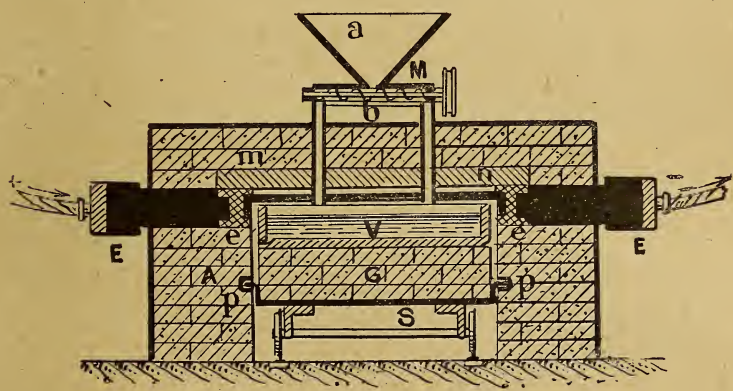


Fig. 234. — Four Bottomley-Pajet pour la fusion du quartz.

des appareils de ce genre qui, en une seule opération, peuvent fondre et mouler des récipients en quartz pesant jusqu'à 30 kilogrammes.

Le four de Bottomley et Pajet (*fig.* 234) est un four électrique à résistance radiante. Il se compose essentiellement d'une maçonnerie A, en briques réfractaires non conductrices, et d'un chariot mobile G destiné à servir de récipient pour la matière fondue. La résistance électrique qui doit chauffer le four consiste en une

plaque de graphite ou de charbon aggloméré fixée par des rainures coniques dans les bornes *ee* constituées par des blocs conducteurs ; ces derniers sont en communication avec les pôles de la source d'énergie électrique par l'intermédiaire de fortes tiges en graphite E traversant les parois latérales du four et munies de câbles conducteurs, Le circuit électrique comprend donc, à partir des pôles de la dynamo, les électrodes, les blocs *ee* et la plaque. Les plaques peuvent êtres aussi nombreuses qu'on le désire et, dans ce cas, être associées en parallèle ou en série suivant le résultat à obtenir. Immédiatement au-dessus des plaques de chauffage se trouve la plaque *mn* formant couvercle; elle est en matière réfractaire.

Afin de diminuer les pertes de chaleur par convection, l'espace compris entre les plaques de chauffage et le couvercle est réduit au minimum, soit en pratiquant des rainures dans les bornes le plus près possible de leur partie supérieure, soit en façonnant convenablement le couvercle. On peut aussi remplir le petit espace ainsi ménagé entre les plaques de chauffage et le couvercle avec une matière réfractaire quelconque, pourvu qu'elle ne soit pas sujette à réagir sur les plaques à la température à laquelle on opère; la magnésie en poudre convient bien à cet usage.

La partie mobile de l'appareil, le chariot G, supporte le creuset de fusion V, auge construite en matière réfractaire et qui ne peut réagir sur le liquide fondu. Ce chariot est mobile sur rails, de façon à pénétrer dans l'intérieur du four proprement dit A au moment de l'opération et à pouvoir ensuite en être retiré lorsqu'elle est terminée et que le moment de la coulée ou des prises de matières est venu ; il est muni de rebords *p* s'engageant dans les parois intérieures du four afin de réduire au minimum la circulation d'air; à sa base, il est muni d'un revêtement en fonte S qui le protège mécaniquement et soutient les axes des roues.

L'alimentation du récipient V se fait à l'aide de trémies *a* et de vis d'Archimède M reliées à une poulie de commande. La charge *b* passe d'abord dans les tuyaux verticaux, puis arrive en V où elle subit l'action calorifique du courant par l'intermédiaire de la plaque; des tuyaux verticaux sont placés entre ces plaques, ou, dans le cas où il n'y en aurait qu'une, dans des orifices ménagés

dans son épaisseur; ils sont prolongés vers le haut au-delà de la zone de haute température et, de toute façon, sont disposés de manière que le système d'alimentation forme un tout, pour empêcher des déperditions de calories par circulation d'air vers l'intérieur du four ou en sens inverse.

Ce dispositif permet de fabriquer aussi bien du verre de quartz que du quartz fondu pur destiné à être employé en masse ou introduit par soufflage dans des moules ou dans des matrices.

Le four de Ludwig et Bolle se compose d'un tube de charbon disposé horizontalement ou verticalement et constituant l'une des électrodes du système. Un autre tube, de plus grand diamètre, entoure le premier et constitue la seconde électrode; l'espace compris entre les deux cylindres creux est rempli par de la poudre de charbon ou un mélange de matières capables de s'échauffer par le passage du courant en portant ainsi le tube central à la température voulue.

La silice à fondre est placée dans ce dernier tube dont une des extrémités est fermée par un bouchon mobile. Le tube extérieur est clos à l'aide d'une pièce mobile qui peut être plus ou moins enfoncée dans la matière fondue contenue dans le tube central. L'ensemble est placé dans un massif en briques réfractaires.

Avec ce four, la silice fondue peut être recueillie, soit sous forme de bloc solide après le refroidissement de l'appareil, soit à l'état liquide à l'aide d'une ouverture permettant d'effectuer la coulée dans un creuset ou dans un moule. La pièce mobile peut également servir pour chasser la matière fondue après l'opération.

Une variante de ce dispositif consiste à placer dans l'axe d'un tube de charbon formant creuset une baguette de même substance et à relier aux bornes d'un circuit électrique les deux pôles ainsi constitués; il est facile d'obtenir avec ce dispositif simple des tubes de silice fondu. En effectuant la chauffe très rapidement, d'après la remarque faite précédemment (V. Note [1], p. 551), les parois interne et externe seules du tube sont fondues; le centre conserve un aspect marbré et est formé de grains solides agglomérés avec très peu de silice fondue. Ce procédé est économique et très rapide et les tubes ainsi obtenus peuvent avoir la plupart des applications des tubes en quartz transparent.

Quartz transparent. — La fabrication des objets en quartz transparent est plus délicate que celle du quartz opaque, car elle nécessite l'emploi de cristal de roche parfaitement limpide, exempt d'inclusions gazeuses ou solides. Aussi les dimensions des fragments de cristal de roche, même une fois étonnés, doivent-elles toujours être supérieures à celles des grains de sable siliceux en vue d'éviter

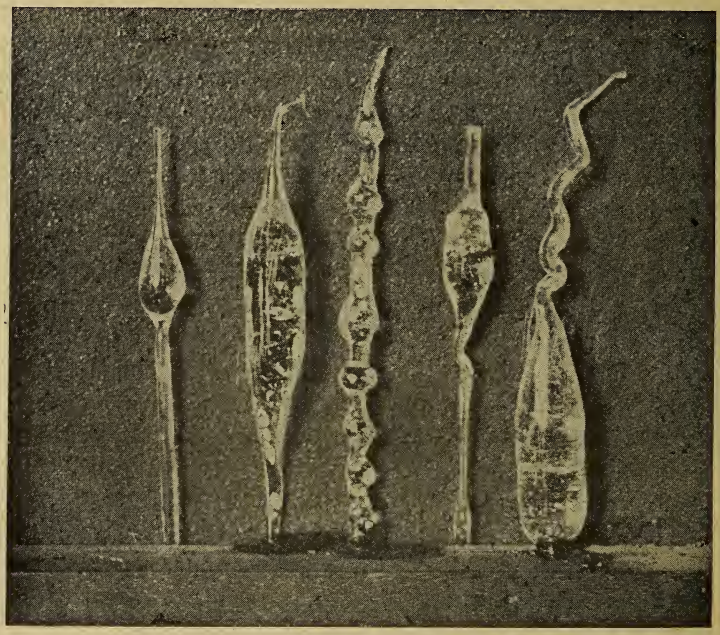


Fig. 235. — Cristaux de quartz déformés par la fusion en vue de la fabrication d'objets divers de laboratoire.

les occlusions de bulles d'air pendant la fusion ; il est, par suite, nécessaire d'augmenter la température du four et de prolonger la durée de l'opération.

Billon-Daguerre a pu cependant supprimer ces difficultés par l'emploi d'un four électrique à trois électrodes triphasées qui permet d'atteindre facilement 1.800° (*fig.* 235 à 237). La fusion définitive du quartz et son étirage sont ensuite réalisés au chalumeau oxhydrique, de sorte que l'opération s'effectue en réalité en deux temps :

une fusion préparatoire électrothermique et une fusion définitive à la flamme oxhydrique. Aucun fondant n'intervient dans l'opération, de sorte que les propriétés du produit fondu sont les mêmes que celles du quartz hyalin naturel (densité : 2,2).

Pour cela, on prend du quartz bien pur (quartz hyalin de Madagascar), on le concasse et on le place dans un creuset de charbon. Celui-ci est introduit ensuite dans un four électrique utilisant un courant de 1.000 ampères sous 60 ou 70 volts. Les trois arcs sont équilibrés par des grains de charbon de cornue disposés entre les

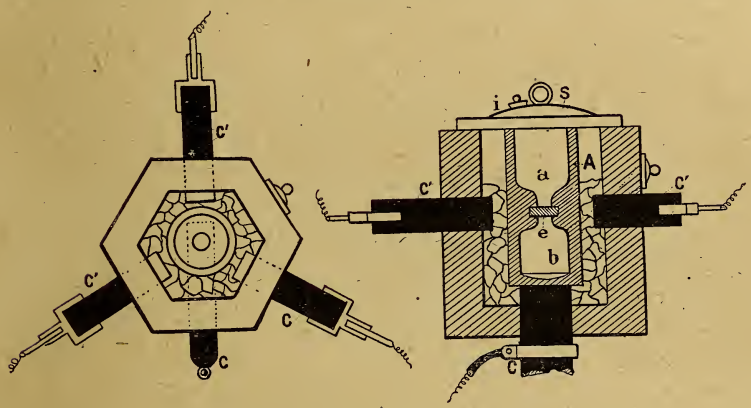


Fig. 236 et 237. — Four à creuset-arc, système Billon-Daguerre pour la fabrication du quartz fondu transparent : coupes horizontale et verticale.

pôles. La température doit être portée lentement jusqu'au delà de 1.800° C. A ce moment un ouvrier saisit avec des pinces le quartz suffisamment ramolli et l'étire en baguettes de longueur et de grosseur variables.

La disposition du four est celle dite en étoile. Le creuset A (*fig.* 237) est formé d'un mélange de graphite et de carborundum ou par du graphite pur, un métal à point de fusion élevé ou de la magnésie. Il se compose de deux compartiments superposés *a* et *b*. Le compartiment supérieur *a*, de capacité assez grande, reçoit le quartz à fondre; il est fermé par un couvercle *s* qui recouvre en même temps la partie supérieure du four et est en outre munie d'une ouverture à bouchon *i*. Le compartiment inférieur *b* est de

plus petite capacité; il est réuni au premier par une ouverture cylindrique qui peut être, au besoin, obturée par la vanne *e*, en matière réfractaire et mobile horizontalement. La matière fondue en *a* s'écoule en *b* où on peut la puiser ou achever de la rendre plus malléable.

Le four proprement dit est en briques réfractaires; les briques en magnésie ne conviennent qu'imparfaitement pour ce genre d'appareil, car, vu la chaleur dégagée, elles se volatiliseraient rapidement en produisant de gros flocons blancs qui gênent la respiration des ouvriers. Les briques en silice presque pure sont plus durables. Le creuset est placé directement sur le charbon verti-

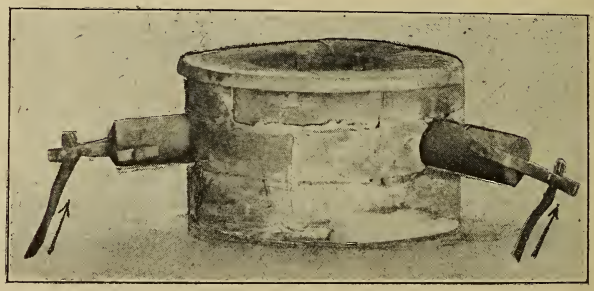


Fig. 238. — Four Billon-Daguerre pour la fabrication du quartz fondu transparent (vue extérieure).

cal C réuni électriquement au point neutre ou commun de la distribution triphasée. Les trois charbons horizontaux C′, correspondant aux trois phases du circuit, sont reliés à des câbles en communication électrique avec ce dernier. Il y a trois arcs continuels entre le creuset et les électrodes C′, mais si un arc devient trop long ou trop court, les grains de charbon servent de régulateur-compensateur en agissant comme résistance entre les trois arcs.

Cet appareil est donc un four à trois phases équilibrées; les aiguilles des trois ampèremètres montent et descendent du reste en même temps. Il convient non seulement pour la fusion du quartz pur, qui est actuellement sa principale application industrielle, mais aussi pour la fusion des matières quartzeuses quelconques, minérales ou métalliques, avec lesquelles il a donné d'excellents résultats.

Le four représenté par la figure 239 sert à la fois à la fusion et à l'affinage du quartz brut. Il comprend un récipient *m* dans lequel est placé un cône de graphite A formant creuset et alimenté par une vis sans fin avec trémie B. Ce creuset est recouvert intérieurement d'un mélange d'oxydes réfractaires pour prévenir la formation de carbure de silicium pendant l'opération de fusion. Deux électrodes en charbon E et E′ lui amènent le courant; l'intensité

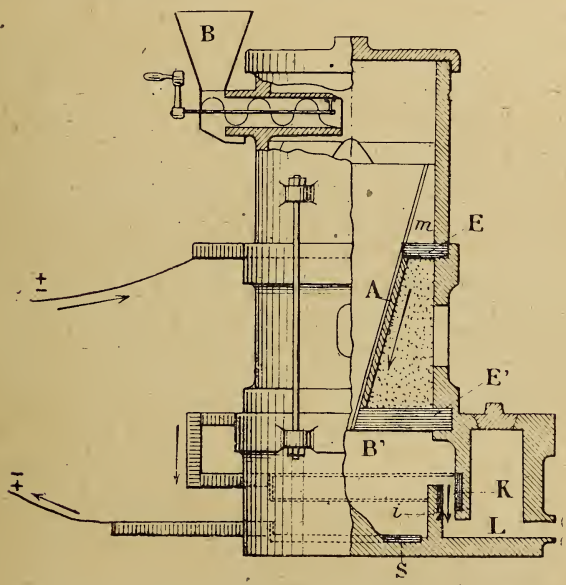


Fig. 239. — Four à résistance pour la fusion du quartz.

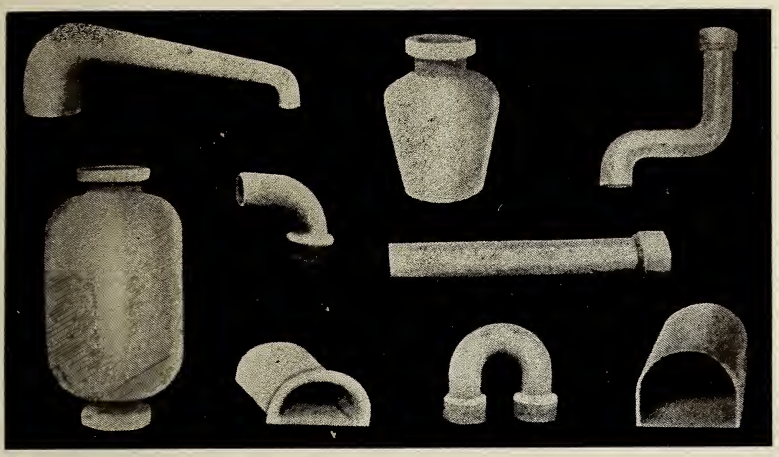
est réglée de façon à obtenir environ 1.000° à l'entrée du cône et 1.800° à sa partie inférieure. Le quartz fond à son passage dans le creuset et arrive, à l'état pâteux, dans la chambre B′ dans le fond de laquelle est encastrée une résistance de chauffage S destinée à combattre le refroidissement. Quand cette chambre B′ est pleine de matière fondue, l'excédent de quartz pâteux se déverse par dessus la murette de la résistance de chauffage *i* et passe entre cette dernière et la résistance K, au contact de laquelle sa température se trouve portée un peu au-dessous de son point de volatilisation afin de le rendre très fluide à son entrée dans le creuset L.

L'accroissement constant de la température du quartz et les changements de direction qu'il subit pour passer de A à L l'affinent et le débarrassent de l'air occlus dans sa masse, de sorte que le contenu de L peut être directement utilisé. Les flèches de la figure indiquent le sens du courant à travers le four.

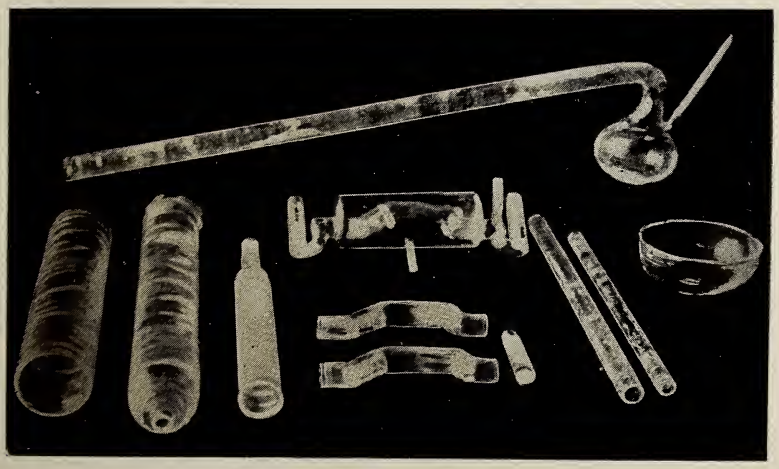
Utilisation industrielle du quartz fondu. — *Emplois dans l'industrie chimique.* — Les premiers objets fabriqués en quartz fondu étaient de simples curiosités d'un prix beaucoup trop élevé pour ambitionner des applications pratiques. Aujourd'hui on les utilise pour la fabrication des creusets, ballons, tubes, etc., dont les avantages sur ceux de verre se signalent par les caractères suivants :

1° *Insensibilité à l'égard des variations brusques de température.* — Cette propriété résulte du très faible coefficient de dilatation du quartz. D'après Holborn et Henning, entre 0 et 1.000° C., ce coefficient n'est que de 0,000 000 54 par degré environ, c'est-à-dire qu'une baguette de 1 mètre de longueur ne s'allonge que de $0^{mm},54$ pour une élévation de température de 1.000° C. D'après Ed. Guillaume, le coefficient de dilatation du quartz, entre 0 et 1.000° C., est de $0,384 \times 10^{-6}$ lorsque la mesure est effectuée à l'aide du thermomètre à mercure et de $0,386 \times 10^{-6}$ lorsque la mesure est effectuée à l'aide du thermomètre à hydrogène, soit une moyenne de 0,000 000 385. Ces chiffres ont été obtenus à l'aide d'une tige de quartz fondu de 1 mètre de longueur et 1 centimètre carré de section. La dilatation de cette substance n'est donc que la vingt-quatrième de celle du platine, métal qui est déjà l'un des moins dilatables. Elle est de dix-sept fois environ inférieure à celle du verre.

On peut verser de l'eau froide dans un ballon en quartz fondu chauffé au rouge dans la flamme du chalumeau sans qu'il se produise ni rupture ni craquelure. On sait qu'il n'en est pas de même du verre qui se brise lorsqu'on le chauffe ou qu'on le refroidit trop brusquement. Cettre précieuse qualité du quartz est d'une grande importance dans les essais d'analyse chimique et pour la fabrication de nombreux objets isolants et notamment des bougies d'allumage des moteurs à explosion.



1. Allonges, raccords, moufles, etc. en quartz fondu opaque pour l'industrie chimique.



2. Cornues, capsules, tubes, etc. en quartz fondu transparent pour laboratoires.

2° *Résistance vis-à-vis des réactifs chimiques.* — L'eau n'attaque le quartz ni à la température ordinaire, ni à 100°; il n'y a pas trace de dissolution d'acide silicique. Les acides étendus, à l'exception de l'acide fluorhydrique, ne l'attaquent pas non plus ni à 0° ni à 100°. Il en est de même de l'acide sulfurique concentré. L'acide phosphorique n'agit pas à la température ordinaire, mais si on le concentre dans un creuset de quartz, une réaction se produit vers 400° et détermine une corrosion énergique avec formation d'un silicophosphate blanc. Les lessives alcalines entraînent naturellement la dissolution de l'acide silicique; la réaction, déjà sensible à la température ordinaire, s'accentue au fur et à mesure que celle-ci augmente.

D'après ce qui précède, on voit que la principale application du quartz fondu dans l'industrie chimique doit concerner le traitement des acides minéraux (pl. XXXVII). On en fait des tuyaux, des distributeurs, des capsules, des cornues, des serpentins. Certaines opérations électrolytiques à température élevée emploient également des vases en silice fondue.

Dans la fabrication des *acides nitrique et sulfurique*, on utilise des cols de cygne, ballons, cuves, calottes, supports, serpentins de condensation en quartz fondu. Le grand inconvénient du grès dans la condensation ou le transport de ces acides provient en effet de sa tendance à se briser aussi bien par le choc que sous l'influence des variations de la température; cet inconvénient n'existe pas avec le quartz. Cependant, lorsqu'on emploie ce dernier sous forme de conduite s'emboîtant par contact périphérique avec une autre matière, il faut prendre les précautions voulues pour qu'il reste un jeu suffisant permettant à cette matière de se dilater sans exercer un effort de rupture sur le quartz, en raison du faible coefficient de dilatation de ce dernier.

Pour réunir entre elles les différentes pièces en quartz des appareils utilisés dans les fabriques d'acides, on ne peut utiliser le joint habituel au silicate de soude et à la poudre d'amiante. Ce joint durcit et se comporte assez bien en présence des acides, mais il se dilate par la chaleur et ne peut ainsi être utilisé pour les appareils en quartz fondu qui ne se dilatent pour ainsi dire pas. Pour ces derniers, la Société « Le Quartz fondu » recommande le mélange suivant :

Poudre d'amiante	800 grammes
Fibre d'amiante	400 —
Sulfate de baryte	400 —
Huile de lin cuite	420 —
Suif	50 —

Ce mélange correspond à 2 kilogrammes de mastic environ. On fait d'abord fondre le suif en le mélangeant avec l'huile de lin et en chauffant le tout jusqu'à l'ébullition. On mélange ensuite la poudre d'amiante, le sulfate de baryte et la fibre d'amiante, puis on malaxe le tout vigoureusement en versant l'huile chaude. On termine par un pétrissage à la main. Le mastic est très homogène si on a eu soin de choisir de la fibre d'amiante aussi fine que possible. Pour l'utiliser, on l'introduit dans les cavités où il doit entrer en le tassant fortement; il ne durcit pas, son coefficient de dilatation est presque nul et, sous l'influence de la chaleur, il conserve son état plastique; enfin il est possible de séparer les différentes parties d'un appareil en quartz sans aucune crainte de rupture; cela est impossible avec le joint au silicate qui est dur et fait corps avec les pièces.

Ajoutons qu'il existe aussi des *baguettes de quartz refondu* pour soudure des tubes, cylindres, etc., en quartz : la soudure s'effectue à l'aide d'un chalumeau oxhydrique ou oxyacétylénique.

3° *Point de fusion élevé.* — La silice pure fond entre 1.750° et 1.800°; elle est déjà pâteuse vers 1.500°. Sa tension de volatilisation croît très rapidement avec la température [1] à partir de 1.800°.

D'après L. Baraduc-Muller [2], à 1.650° le quartz émet des vapeurs de silice sans subir cependant de déformation permanente; la température de ramollissement commençant serait comprise entre 1.702° et 1.706°; à 1.754°, le quartz subit totalement la fusion pâteuse; une chauffe de dix minutes à 1.754° n'amène pas la fusion liquide.

Ce point de fusion élevé permet d'employer le quartz pour la fabrication des creusets et des tubes destinés à fondre des produits réfractaires, notamment les métaux Cependant les vases en

(1) Cela expllque pourquoi il est difficile de réduire la silice *pure* sans produire des pertes considérables, dues aussi bien à la volatilisation de la silice elle-même qu'à celle du silicium mis en liberté et presque aussi volatil que son oxyde. L'emploi de fondants abaisse le point de fusion du bain et diminue en même temps sa tension de vapeur.

(2) L. Baraduc-Muller, *Siliciures métalliques et action du carbure de silicium sur quelques oxydes métalliques.* — Thèse de doctorat, 1910

silice ne peuvent être employés d'une façon continue au-dessus de 1.000°, car à cette température la silice se dévitrifie lentement et passe à l'état cristallin. Certains procédés (V. p. 571) empêchent cette dévitrification et permettent d'obtenir des vases en silice fondue propres aux expériences de distillation. Par l'emploi de ces vases on arrive à distiller un grand nombre de métaux. Sans parler du zinc, du cadmium, du sélénium et du tellure que l'on distille facilement dans le verre, on peut faire distiller et même bouillir le plomb à 1.110° environ. A la même température, le bismuth distille à raison de 12 grammes à l'heure dans un tube de dimensions ordinaires. L'argent commence à se volatiliser à 1.200°; à 1.340°, on peut le distiller à raison d'un demi-gramme à l'heure. L'or est plus difficile à distiller; il peut cependant, à 1.375°, se volatiliser en donnant un dépôt miroitant.

Billon-Daguerre utilise des tubes de quartz pour la *purification de l'aluminium*. La présence de gaz occlus dans ce métal est en effet un inconvénient pour certaines applications, notamment la fabrication des cathodes de tubes à vide (lampes à vapeurs métalliques). Le dispositif comprend (*fig.* 161) un tube *a*B possédant une nacelle A, dans laquelle on place de la grenaille d'aluminium. Dans ce but, l'extrémité B est ouverte au début de l'opération. En même temps que l'on chauffe en *a*, on fait le vide par l'extrémité B, ce qui entraîne les gaz. On ferme ensuite B au chalumeau oxhydrique, on incline le tube de façon à faire arriver en *a* le métal A et on laisse refroidir. On brise finalement le tube en *xy*, et on recueille l'aluminium purifié qu'on peut ensuite scier, travailler et polir en lui donnant la forme désirée.

Étalons de longueur en quartz. — Grâce à son très faible coefficient de dilatation, le quartz se prête d'une façon parfaite à la construction d'étalons de longueur permanente. Jusqu'à ces dernières années, on a surtout utilisé dans ce but le platine iridié, d'un prix beaucoup plus élevé et dont le coefficient de dilatation est, comme nous l'avons vu, environ vingt-quatre fois supérieur à celui du quartz. Le métal *invar* de Guillaume (acier au nickel à 30 % de nickel) a bien un coefficient de dilatation plus faible que le quartz, mais il ne peut convenir pour l'établissement des

étalons primaires par suite de sa forte hystérésis magnétique. Le quatz fondu ne possède pas ce défaut.

Thermomètres. — Les premiers thermomètres en quartz sont dus à Dufour et A. Gautier. Ils sont devenus aujourd'hui d'un emploi courant dans les laboratoires où ils tendent à se substituer de plus en plus aux thermomètres de verre. Ils présentent en effet sur ces derniers trois avantages importants :

1° Ils peuvent mesurer tous les degrés jusqu'à 750° C., c'est-à-dire jusqu'à une température de 200° supérieure à celle que peuvent atteindre pratiquement les thermomètres en verre ;

2e Ils sont à l'abri du déplacement du point zéro, même par l'action prolongée d'une température élevée, grâce au faible coefficient de dilatation du quartz ;

3°. Ils ne présentent pas l'inconvénient d'une rupture possible due à la présence, entre le tube et la monture, d'eau de condensation ou d'autres dépôts.

La grande durée des thermomètres en quartz fondu et l'immobilité du point zéro peuvent se démontrer par l'essai suivant :

On étudie comparativement, à ce double point de vue, des instruments en verre courant et en quartz en les portant graduellement et sans recuit préalable à une température élevée. On note l'élévation du point zéro d'heure en heure ou de trois heures en trois heures et on arrête l'expérience, soit lorsqu'il y a danger de rupture, soit lorsque la température atteinte est la température maximum que peut mesurer pratiquement l'instrument. Un essai ainsi effectué a conduit aux résultats suivants :

ÉLÉVATION DU POINT O APRÈS :	VERRE DE THURINGE	VERRE D'IÉNA NORMAL	VERRE D'IÉNA A COMBUSTIONS	VERRE DE QUARTZ
Heures de chauffe :	+ 360° C	+ 420° C	+ 750° C	+ 850° C
19 heures.....	2,7	1,5	0,5	0
39 —	7,1	5,1	11	0
50 —	9,7	7,9	14	0
67 —	14	11,5	16	0
79 —	14,5	11,9	17	0
93 —	15,2	14	19	0

Ainsi, jusqu'à 750° C., les thermomètres en verre de quartz ne souffrent pas d'une surchauffe, alors que l'élévation du point zéro de tous les thermomètres en verre n'est pas encore arrêtée après un échauffement de 93 heures. Pour cette durée de chauffe et aux températures des essais, les thermomètres en verre s'élèvent de 20° C. environ. Si on les chauffait pendant un temps deux fois plus long, l'elévation du point zéro atteindrait certainement 40°. Au bout de 20 à 40 heures de chauffage à la température maximum, il ne présentent donc plus les garanties d'exactitude nécessitées dans la plupart des industries. Au contraire, les thermomètres en quartz, non seulement assurent une très longue durée de service, mais peuvent aussi mesurer directement et avec une grande exactitude des températures voisines de 800°, le point de ramollissement du quartz se trouvant encore à 500° C. environ au-dessus de cette température.

Emplois dans l'industrie électrique. — Lampes en quartz fondu. — La propriété que possède le quartz de se laisser très facilement traverser par les rayons chimiques du spectre le rend apte à la fabrication de lampes spéciales permettant d'utiliser pratiquement ces rayons. On sait en effet que les rayons ultra-violets possèdent des propriétés actiniques, chimiques et microbicides spéciales Comme d'autre part le point de fusion du quartz est très élevé, i est possible, dans ces lampes, d'atteindre des températures voisines de 400°, ce qui augmente leur rendement dans une grande proportion. On les utilise actuellement sous forme de tubes plus ou moins recourbés contenant de la vapeur de mercure. Comme les rayons ultra-violets sont nuisibles pour la vue, on doit avoir soin, pendant leur emploi, de se garantir les yeux au moyen de lunettes à verres épais, cette substance ne se laissant pas traverser par les rayons ultra-violets.

Les lampes en quartz à vapeurs de mercure ont actuellement d'importantes applications : on les utilise pour la photographie industrielle et sous-marine, les travaux microchimiques, le traitement des maladies de la peau, la stérilisation de l'eau et du lait. Les plus connues actuellement sont celles de la Compagnie Westinghouse, de la Société « l'Ultra-Violet », de Billon-Daguerre, etc.

On se sert de tubes et de nacelles en quartz fondu dans la fabrication des lampes à filaments, pour la cuisson de ces filaments. Les appareils résistent aux plus hautes températures nécessaires et ne contiennent pas la moindre trace de charbon.

Isolants. — Le quartz est un diélectrique parfait. Non seulement il possède une résistivité supérieure à celle du verre, mais, en vertu de ses propriétés antihygroscopiques, il s'oppose également aux passages de courants de surface et à la formation d'arcs entre deux pôles différents situés sur une même face (résistance superficielle). Sa résistance à la perforation (résistance diélectrique) est également très grande, car elle dépasse 26.000 volts par millimètre d'épaisseur, c'est-à-dire qu'il faut une tension atteignant ce chiffre pour perforer une plaque de quartz de 1 millimètre d'épaisseur.

Nous donnons ci-dessous les chiffres, obtenus au Laboratoire central d'Électricité, se rapportant aux résistivités comparatives du quartz fondu et du verre en fonction de la température :

TEMPÉRATURE	RÉSISTIVITÉS (MÉGOHMS-CM)	
	QUARTZ	VERRE
150°	> 200.000.000	500.000
200	> 200.000.000	5.000
230	> 180.000.000	100
250	> 100.000.000	20
350	> 70.000.000	0
450	> 50.000	0

On voit que le quartz présente sur le verre, à ce point de vue, un avantage considérable.

Les principaux emplois du quartz comme isolant concernent surtout la fabrication des baguettes servant de tiges ou de supports aux appareils de mesure. On l'utilise également sous forme de plaques et de tubes destinés à isoler les fils de polarité différente plongeant dans un même liquide (opérations électrolytiques). On en fait aussi des fils très fins (1/1000 de millimètre de diamètre) employés dans les galvanomètres et des tubes destinés à isoler et

à protéger les fils métalliques des pyromètres électrothermiques.

On met également à profit les propriétés réfractaires, isolantes et translucides du quartz fondu (variété Vitreosil) pour la fabrication des tubes et plaques utilisées dans les appareils de chauffage électrique (réchauds, radiateurs, etc.).

La grande difficulté de pouvoir souder un corps conducteur (cuivre, argent, platine) au quartz a été pendant longtemps le principal obstacle à l'emploi des tubes, tiges et fils faits de cette substance ; il en a été de même de la fabrication des lampes à vapeur de mercure où les électrodes doivent traverser la paroi de part en part tout en évitant l'accès de l'air dans ces lampes. Cette difficulté tient à ce que tous les métaux ont un coefficient de dilatation très supérieur à celui du quartz, bien que fondant à une température moins élevée.

M. Berlemont est cependant arrivé à des résultats satisfaisants par l'alliage de platine et d'iridium fondu sous deux états différents dans le quartz. Par un tour de main spécial, on obtient ainsi des soudures étanches, qui résistent à des variations de températures assez brusques et permettent de construire en quartz tous les tubes nécessitant des électrodes soudées.

Dans le procédé Billon-Daguerre, la surface du quartz à souder est enduite à froid d'une solution de chlorure de platine dans de l'essence de lavande, puis chauffée. A la température de fusion du quartz, le chlorure de platine est réduit, et le platine libéré constitue une pellicule métallique très adhérente au quartz, susceptible d'être épaissie par dépôt galvanique et à laquelle il est facile de faire adhérer d'autres corps par soudure ordinaire.

Les rubans isolants en quartz sont argentés à leurs deux extrémités par la méthode galvanique. La couche d'argent peut elle-même être recouverte de cuivre, ce qui permet de souder celui-ci à un autre métal par les procédés habituels. On enlève ensuite l'excès d'argent et de cuivre au moyen d'acide nitrique si cela est nécessaire.

Les fils de quartz utilisés dans les électromètres demandent aussi à être rendus conducteurs, afin d'éviter la charge par contact avec l'aiguille qu'ils supportent. Bestelmeyer emploie dans ce but des fils de quartz platinés au moyen de la désintégration cathodique.

Le fil de quartz nu est placé dans un tube à vide parallèlement à un fil de platine servant de cathode. L'anode est constituée par un fil d'aluminium qui supporte celui de quartz. Avec un courant de 1 à 3 milliampères sous 1.300 volts et un vide de $0^{mm},1$ de mercure, le quartz se recouvre de platine et devient nettement conducteur au bout de 10 minutes. Cette conductibilité semble permanente : l'élasticité du fil n'est nullement diminuée par ce dépôt métallique dont l'épaisseur peut du reste être très faible.

Bougies d'allumage. — Les arrêts des moteurs à explosion par suite de bris de la porcelaine formant isolant dans les bougies d'allumage sont toujours un grave ennui. Dans les aéroplanes, ces arrêts sont même la source de dangers. On a bien construit des isolants formés de rondelles de mica empilées les unes sur les autres, avec un tube central également en mica, mais par suite de la capillarité des rondelles l'huile du cylindre (qui contient du carbone produit par la combustion) pénètre jusqu'à la tige centrale qui sert d'électrode. L'isolement n'existant alors qu'imparfaitement, des étincelles éclatent sur la masse du moteur et l'appareil cesse de fonctionner. Quant au verre et au cristal, ils ne peuvent remplacer la porcelaine, étant encore plus fragiles qu'elle à l'égard de refroidissements subits. Les ciments à base de stéatite arrivent aussi à se briser. Par contre, le quartz fondu, par sa faible dilatabilité, son pouvoir isolant, sa résistance au choc et à la pression beaucoup plus élevés que celle du verre et de la porcelaine, enfin sa résistance à la condensation de la buée atmosphérique, convient parfaitement à cet usage. Billon-Daguerre a ainsi réalisé des bougies d'allumage qui ont permis de faire fonctionner des moteurs d'aviation pendant plus de 60 heures sans arrêt. Après cette durée de service, les isolants étaient intacts, sans fissures ni craquelures; en outre, l'extrémité intérieure sur laquelle l'étincelle jaillit était moins encrassée qu'avec l'isolant en porcelaine. Dans ces conditions il y a plus à craindre le bris des bougies par suite de la pluie ou de la condensation de l'humidité de l'atmosphère tombant sur la partie isolante de l'appareil. C'est un résultat important.

Creusets de fours électriques. — Tandis que le quartz solide est un des meilleurs isolants électriques, le quartz possède à l'état liquide une conductibilité très notable pour la chaleur et l'électricité. En effet, une fois fondu, ce corps laisse passer le courant, de sorte qu'il est facile de construire, d'après ce principe, un four électrique dont le quartz constitue le creuset de fusion : par l'intermédiaire d'un conducteur porté au rouge, on échauffe d'abord le quartz, qu'on fond ensuite et qui, ainsi liquéfié, conserve une conductibilité suffisante; il peut donc échauffer et fondre les matières en son contact, à la façon d'un creuset électrique ordinaire en charbon, en métal ou en composés réfractaires.

Emplois dans l'industrie du gaz. — On a récemment adopté le quartz, sous forme de manchons de protection, pour les lampes à incandescence du type haute pression. Ces manchons ou cheminées ne sont pas aussi transparents que le verre, mais l'élévation considérable de température qu'ils supportent engendre un accroissement important du pouvoir lumineux des becs. Cet accroissement est dû au fait que le protecteur peut se fixer très près du manchon. Ce dernier ne fond pas même quand une flamme arrive directement sur lui et, de plus, aucune rupture n'est à craindre par suite des variations atmosphériques.

On emploie aussi le quartz fondu comme matière radiante dans les appareils de chauffage au gaz. Le principe de cette application consiste à renfermer un serpentin en spirale conique dans un cylindre de quartz à parois très minces. Un serpentin arrive au milieu du cylindre et on adapte dessus, dans la position renversée, un autre serpentin conique également en quartz. Les deux serpentins sont chauffés par une flamme en brûleur et sont portés très rapidement au rouge blanc. Le serpentin supérieur emmagasine l'excès de chaleur venant du serpentin inférieur et la dissipe à travers les parois du tube. La chaleur totale produite est irradiée tout autour de l'appareil, de sorte que le rendement est très satisfaisant tant au point de vue de la quantité de chaleur fournie que de l'économie ainsi réalisée.

Autres applications. — Aux applications qui viennent d'être

décrites et qui représentent la véritable industrie actuelle du quartz fondu, il faut ajouter la fabrication d'une foule d'objets d'ornementation où la transparence n'est pas nécessaire et que l'on obtient par la fusion des variétés plus ou moins colorées de quartz et d'agates. La nature colloïdale de la masse ainsi obtenue permet sa coloration artificielle par des oxydes.

Ces pierres artificielles sont évidemment susceptibles d'applications artistiques nombreuses. Étant faciles à obtenir par moulage, elles ne nécessitent qu'un travail à la meule très sommaire, simplement pour donner à leur surface le poli et le brillant des pierres naturelles taillées.

On se sert également du quartz fondu, concurremment à l'émail et à la porcelaine vitrifiée, pour former la couverte des briques dites vernissées, utilisées dans la construction.

Les *propriétés réfractaires* de la silice permettent d'utiliser le quartz fondu, concurremment à l'argile et à la magnésie, pour la fabrication des *briques* de fours à haute température. Avec les briques d'argile, les voûtes ne peuvent supporter des températures très élevées et s'effritent plus ou moins rapidement ; elles commencent en effet à se ramollir entre 1.300 et 1.400°, alors que le quartz est à peine pâteux à 1.500° ; elles ne peuvent plus alors supporter d'efforts importants sans céder d'une façon continue et indéfinie. Elles le font d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, c'est-à-dire qu'elles se comportent comme une matière vitreuse : elles n'ont pas de véritable point de fusion, mais seulement un palier très étendu de fusibilité. Les briques en quartz fondu opaque sont très résistantes et conviennent parfaitement pour le revêtement intérieur des fours électriques.

On emploie aussi des globes et *cylindres* en quartz fondu transparent pour former la paroi de certains fours électriques de laboratoire à réactions gazeuses et aussi pour constituer des *fenêtres* et *regards* permettant à suivre la marche des opérations dans les fours à parois opaques. Le quartz convient en effet beaucoup mieux que le mica à cette dernière application, car il conserve plus facilement que ce minéral sa transparence et supporte aussi mieux que lui des températures élevées.

Signalons enfin, pour les *travaux dentaires*, l'emploi récent des

cassettes en quartz fondu destinées à remplacer celles en argile cuite pour la fusion des matrices en porcelaine. Dans la fabrication des dents artificielles, cela est précieux : une même cassette peut servir pendant plus de quatre mois et se conserver en parfait état, bien que la température atteigne 1.200° C.

La pl. XXXVIII donne des vues microscopiques des principales variétés de quartz fondu utilisées dans l'industrie et dont il a été précédemment question : quartz translucide ou *satiné* dont l'aspect est dû aux nombreuses bulles d'air emprisonnées dans sa masse et étirées en canaux pendant le travail de fusion (1 et 2); quartz *transparent* pur ne montrant que de rares occlusions (3 et 4); quartz fondu *opaque* fabriqué à l'aide de quartz impur (5); quartz fondu *surchauffé* (pour émail quartzeux) après fusion et solidification (6).

Verre de quartz filamenteux. — En combinant différentes substances avec des silicates d'alumine et en éliminant ensuite les impuretés, on est parvenu à fabriquer une matière isolante à la fois incombustible et indestructible, même par l'action prolongée de la chaleur. Cette substance est une sorte de *quartz filamenteux* pouvant s'étirer facilement en fils. Ces derniers, ajoutés au papier, aux fibres végétales, au caoutchouc ou à la porcelaine, augmentent considérablement leurs propriétés électriques isolantes. On en fabrique spécialement des papiers et des rubans isolants, dont les applications en électricité sont très variées. On fabrique également du *coton de cristal de roche.*

Sous les noms de *silice argentée* ou *argentan*, on fabrique par moulage des objets décoratifs d'aspect nacré et de teinte blanc d'argent. Ils peuvent avoir de nombreux débouchés concurremment à l'opaline, l'onyx, l'agate et le marbre : marquetterie, mosaïque, coupe, etc.

Siloxydes. — Les objets en silice pure (cristal de roche ou quartz opaque) présentent, à côté de leurs remarquables propriétés de résistance à la chaleur, aux variations de température et à l'attaque des acides, l'inconvénient de passer de l'état amorphe à l'état cristallisé lorsqu'on les chauffe longtemps au-dessus de 1.200° ; c'est ce

qu'on appelle la dévitrification. Cet inconvénient, qui se traduit par une diminution sensible de la résistance mécanique, n'a pu jusqu'ici être supprimé complètement, mais on est arrivé à le réduire considérablement en ajoutant à la silice pure une petite quantité de *titane* ou de *zircone*.

Ces nouveaux produits, désignés sous la dénomination de *siloxyde*, possèdent, tout en conservant toutes les propriétés du quartz, une résistance supérieure aux températures élevées et à l'action des oxydes métalliques basiques. Les siloxydes au titane sont opaques et d'une couleur bleuâtre; leur résistance mécanique est très supérieure à celle du quartz. Les siloxydes à la zircone sont opaques et d'un blanc légèrement jaune; leur résistance mécanique est un peu plus faible que celle des siloxydes au titane tout en étant supérieure à celle du quartz. Les uns et les autres résistent mieux que le quartz à l'attaque des oxydes métalliques basiques.

Aluminate de manganèse. — Ce composé, qui peut être regardé comme un spinellide artificiel, répond à la formule Al^2O^3,MnO. Sa dureté, qui dépasse celle du quartz, et sa facilité de production permettent de l'utiliser comme abrasif, bien que nous ne connaissions pas encore son emploi comme tel. On le prépare en chauffant au four électrique un mélange d'alumine et d'oxyde salin de manganèse dans les proportions suivantes :

Alumine	100 parties
Oxyde salin de manganèse	230 —

On obtient dans ces conditions un produit de teinte brun noirâtre à reflets métalliques constitué en majeure partie par des cristaux très brillants de teinte jaunâtre, à pointements octaédriques; leur densité est de 4,12.

L'aluminate de manganèse est très stable au point de vue chimique dans des conditions normales de température, mais les oxydants le désagrègent assez facilement.

Silichromite. — On a donné ce nom à un produit obtenu en traitant au four électrique un mélange de fer chromé naturel (*chromite*), de sable (*silice*) et de charbon. Le fer chromé est un mélange

de protoxyde de fer et de sesquioxyde de chrome (FeO,Cr^2O^3) ; il contient en outre une très faible quantité d'alumine et de magnésie. Si l'on ajoute à ce minéral de la silice et du charbon et si l'on soumet le mélange à la température du four électrique, on obtient une masse fondue à texture cristalline très dure. On la pulvérise cependant à l'aide de broyeurs, et la poudre obtenue peut servir à fabriquer des meules et des polissoirs : c'est donc un corps se rapprochant par ses qualités du carborundum.

Ferrites alcalins et alcalino-terreux. — Ces produits, qui résultent de l'union du sesquioxyde de fer avec une base alcaline ou alcalino-terreuse, correspondent à l'une des formules M^2O,Fe^2O^3 ou MO,Fe^2O^3, suivant que le métal de la base est monovalent ou bivalent. Les plus connus sont le ferrite de vanadium Va^2O,Fe^2O^3, le ferrite de baryum BaO,Fe^2O^3 et les ferrites de calcium CaO,Fe^2O^3 et de strontium. Leur préparation est due à l'ingénieur italien Paolini. Ils présentent un certain intérêt industriel, car, par l'action de l'eau, ils permettent d'obtenir à bon compte les alcalis de leurs métaux : soude caustique, baryte, etc.

La fabrication électrothermique du *ferrite de sodium* est réalisée par l'action du carbonate de soude sur le sesquioxyde de fer. On a la réaction suivante :

$$CO^3Na^2 + Fe^2O^3 = Na^2O,Fe^2O^3 + CO^2.$$

Ce ferrite de sodium, traité par l'eau chaude, donne une solution concentrée de *soude caustique* et précipite l'oxyde de fer, d'après la formule :

$$Na^2O,Fe^2O^3 + H^2O = 2NaOH + Fe^2O^3.$$

Le sesquioxyde de fer est ainsi régénéré et peut servir pour les opérations suivantes. Le four électrique a l'avantage de permettre des réactions rapides et un rendement très élevé. On peut employer un four à courant continu, à courant alternatif monophasé ou triphasé : les résultats sont identiques.

Parmi les ferrites alcalino-terreux, c'est le *ferrite de baryum* qui présente le plus d'intérêt, car il permet de préparer très économiquement la *baryte*. Il en a été question haut (v. p. 543). Les *fer-*

rites de calcium et de strontium sont obtenus de la même façon ; ils ont un aspect métallique. Le ferrite de calcium a une conductivité électrique remarquable et fond à 1.000° environ ; on le prépare à l'aide d'un mélange de carbonate de chaux (calcaire) et d'oxyde de fer, mais on peut remplacer le calcaire par la chaux, CaO, ce qui donne lieu à une formation plus rapide de ferrite. Ce dernier peut être employé comme électrolyte pour l'obtention du fer pur.

Oxyde de zinc (*blanc de zinc*). — Le blanc de zinc, dont l'emploi en peinture se répand de plus en plus concurremment à la céruse (hydrocarbonate de plomb), présente comme on le sait sur ce dernier le grand avantage d'être inoffensif au point de vue de l'hygiène. Malgré toutes les précautions prises actuellement lors de sa préparation (blutoirs fermés, machines aspiratrices placées au-dessus de ces derniers, etc.), la céruse est encore un produit dangereux pour les ouvriers de fabrication, ceux notamment chargés de la manipulation des grilles de plomb dont il faut, à coups de maillets, détacher la céruse : il est en effet impossible d'éviter le contact direct soit avec le poison, soit avec les projections et éclaboussures de l'eau mélangée à la céruse. Pour les peintres, ce sont les opérations de grattage des vieilles peintures, des divers ponçages et de l'enduisage qui sont particulièrement dangereuses (coliques de plomb, saturnisme, etc.).

L'oxyde de zinc (*blanc de zinc*) et le *sulfure de zinc*, dont il question ailleurs (p. 623), semblent actuellement les deux meilleurs produits pouvant à ce titre remplacer la céruse. Cependant, jusqu'à ces dernières années, le blanc de zinc était presque uniquement fabriqué par le procédé Leclaire utilisant la distillation du zinc au contact de l'air : à leur sortie des cornues, les vapeurs métalliques sont oxydées par un courant d'air qui entraîne en même temps l'oxyde dans des chambres où il se dépose. Cet entraînement provoque une séparation de blanc de zinc en diverses qualités, le produit le plus beau étant celui recueilli dans les chambres les plus éloignées des cornues.

On commence cependant à employer des méthodes dans lesquelles la matière première est, non plus le zinc métallique, mais

son minerai sulfuré. Après réduction de celui-ci, le mélange d'air et d'oxyde de zinc est refroidi avant la condensation de l'oxyde.

Traitement de la blende. — Le procédé Côte et Pierron pour la préparation du zinc au four électrique peut s'appliquer également à la production industrielle de l'oxyde de zinc, ainsi qu'il en résulte de l'installation effectuée dans ce but à Arudy (Basses-Pyrénées). Le minerai employé est la blende et l'oxyde de zinc prend naissance d'après les deux réactions très simples qui ont lieu successivement :

$$ZnS + Fe = FeS + Zn$$

et

$$Zn + O = ZnO.$$

Les auteurs de ce procédé ont d'abord essayé divers types de fours avec des intensités de courant de 3.000 à 6.000 ampères et sous les tensions de 90 à 45 et même 40 volts : les uns à deux électrodes en série sur le bain de fusion dans une cuve parallélipipédique à parois de magnésie, les autres à deux électrodes également, mais en quantité sur le bain mis, d'autre part, en communication avec les barres conductrices de polarité opposée, au moyen de plots en graphite noyés dans la sole du four. Enfin, les mêmes essais ont été répétés avec des fours à soles et cuves en graphite. On revint ensuite aux fours cylindriques à une électrode, avec creuset en graphite mis à l'un des pôles, les voûtes étant en briques et pisés de magnésie.

Dans ces divers fours on a essayé plusieurs systèmes d'introduction mécanique des charges et l'on a fait varier le point d'introduction, la vitesse et la régularité de chargement; on a comparé les avantages et les inconvénients des divers systèmes aux modes d'introduction analogues à celui représenté sur la figure 151. C'est à ces derniers donnant toute satisfaction qu'on s'en tient.

L'orifice de dégagement des vapeurs de zinc débouche dans un appareil de combustion, très particulier, transformant ces vapeurs en fumées d'oxyde que des tuyaux métalliques conduisent dans de grandes chambres spécialement aménagées pour les recueillir et situées derrière un mur. A leur suite, un ventilateur et des filtres à fumées permettent de récolter jusqu'aux dernières traces les

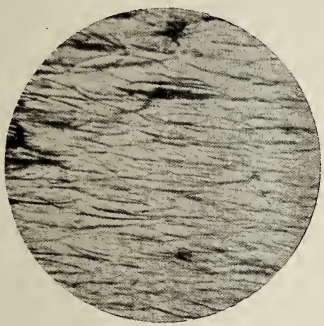
parties que le courant de gaz inerte traversant ces chambres empêche de s'y déposer.

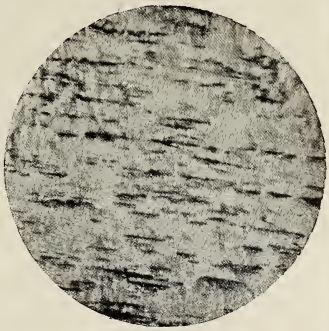
De nombreux essais ont été faits sur les meilleures formes à donner à ces appareils de combustion, sur la quantité d'air à y introduire, sur les températures les plus convenables à une bonne oxydation au sein des énormes jets de vapeur métalliques obtenus, enfin sur la vitesse de passage des fumées dans les chambres et les filtres. Ces diverses questions impliquent des conditions de marche assez difficiles à réaliser pour obtenir un oxyde de zinc ayant les qualités voulues de blancheur, pureté et *pouvoir couvrant* du produit commercial. Il peut paraître, à première vue, facile de fabriquer l'oxyde de zinc quand on sait obtenir les vapeurs du métal, à partir du minerai. Il n'en est malheureusement pas ainsi : la condensation du zinc à l'état métallique présente des difficultés, l'obtention de l'*oxyde commercial* oppose les siennes, et l'on ne saurait dire quelles sont les plus grandes.

Le traitement de la blende crue par le fer a été abandonné pour la production de l'oxyde commercial parce qu'on ne peut empêcher le passage d'un peu de fer volatilisé dans les fumées d'oxyde (1 à 2 $^0/_0$ suivant l'allure du four). La présence de ce fer dans le blanc de zinc le colore assez peu tant qu'il est en poudre; mais le produit, une fois broyé à l'huile, prend une teinte mastic qui le fait écarter par beaucoup de fabricants de peintures; par contre, les entrepreneurs de peintures sous-marines, qui n'attachent pas d'importance à la teinte colorée, ont beaucoup apprécié le nouveau produit dont 180 à 200 fûts de 100 kilogrammes ont été vendus à quelques centièmes seulement au-dessous des cours usuels.

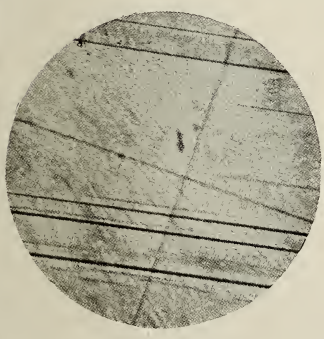
Pour obtenir de premier jet, en partant du minerai cru à basse teneur, un oxyde de zinc absolument blanc et très approximativement de la même pureté que les oxydes fabriqués par combustion de déchets de métal, on a aussi eu recours à la réaction indiquée par Darmstaetter en 1898, puis par Brown et Œsterlé, préconisée par d'autres métallurgistes à leur suite, mais, semble-t-il, non encore utilisée industriellement. C'est la réaction de la chaux et du charbon sur la blende fondue :

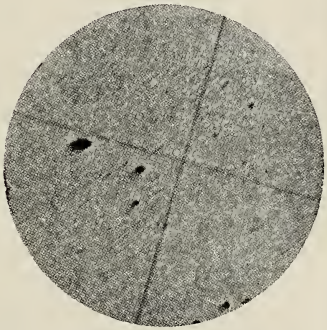
$$ZnS + CaO + C = CO + CaS + Zn.$$



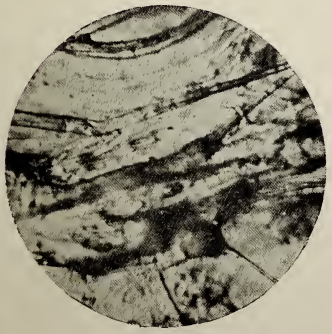


1-2. Quartz fondu dit « Satiné », translucide.
Bulles étirées en canaux, vues en longueur et en section.

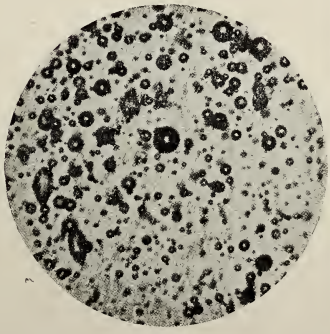




3-4. Quartz fondu transparent. Longs canaux, vus en longueur et en section.



5. Quartz fondu opaque
avec cristallites de siliee.



6. Quartz fondu surchauffé
avec nombreuses bulles d'air.

Le soufre se combine au calcium pour former du sulfure de calcium qui se coule avec les laitiers dont on peut ensuite le séparer.

Au cours d'essais industriels faits suivant cette méthode, on ne trouva pas trace de métal condensé, alors qu'on en rencontrait dans l'opération faite avec le fer.

Pendant huit mois, l'usine d'Arudy a produit de l'oxyde de zinc par ce procédé.

La figure 240 montre l'ensemble de l'installation : four, chambres et appareils à oxyde. Le four A est constitué par un creuset en graphite de $1^m,10$ de diamètre intérieur, de $0^m,65$ de profondeur, recouvert d'une voûte en magnésie et enfermé dans une enveloppe en tôle de 2 mètres de diamètre et reliée à l'un des conducteurs polaires. L'électrode à 10 décimètres carrés de section.

Sur la voûte, divers orifices, fermés en marche par des briques, servent à l'introduction des charges et un autre au dégagement des vapeurs de zinc. Ce dernier est recouvert d'un *brûleur*, en matières réfractaires, aboutissant à une cheminée B où les vapeurs de zinc se transforment en oxyde.

Les fumées d'oxyde sont aspirées par la gaîne C dans les chambres de dépôt D et E adossées au mur qui les sépare du four. Après avoir circulé dans ces chambres, les fumées d'oxyde restant en suspension dans le courant gazeux sont reprises par la canalisation *ab* qui aboutit à un ventilateur F les refoulant dans la colonne *d*, puis dans le tube *e* auquel sont suspendus les filtres qui retiennent les dernières traces d'oxyde de zinc. Tout est disposé pour que l'on puisse retirer facilement, pendant la marche, le blanc de zinc des chambres et des filtres.

On a amélioré sensiblement, depuis peu, la disposition des appareils, de manière à obtenir un produit plus pur et plus blanc, à réduire les pertes et à diminuer encore les frais de main-d'œuvre et de surveillance des opérations.

Un seul manœuvre suffit à conduire le four ; il est aidé, seulement pendant quelques minutes, par un autre manœuvre au moment de la charge, qui est très rapide et dure par elle-même moins de deux minutes ; les coulées se font en trois ou quatre minutes au plus. Deux hommes pourraient donc conduire très aisément deux fours

de beaucoup plus grande capacité. Une fois les appareils réglés pour un minerai de nature donnée, ce qui se fait en moins de 24 heures, ils marchent alors des semaines entières sans autre main-d'œuvre que celle dont il vient d'être question, la seule condition exigée des ouvriers étant de répéter bien ponctuellement toujours les mêmes machinales opérations.

Dans une serie d'essais du procédé au cours desquels on a fondu un peu plus de 76 tonnes de minerai avec des consommations d'énergie très sensiblement égales à celles d'essais précédents, on a relevé les chiffres suivants :

En 600 heures de marche, soit 25 jours, on a fondu 28.345 kilogrammes de blende contenant de 2 à 4 % de fer, 1 % de métaux étrangers et titrant en moyenne 37,38 % de zinc ; la gangue était siliceuse.

Le courant débité pendant ce temps était de 3.800 ampères sous 42 volts avec $\cos \varphi = 0,85$.

La quantité de chaux correspondante employée, tant comme réactif que comme fondant, a été de 12.384 kilogrammes et la quantité de charbon réducteur de 3.146 kilogrammes. Le poids de zinc contenu dans le minerai introduit au four était de 10.587 kilogrammes devant donner théoriquement 13.193 kilogrammes d'oxyde ; on n'a récolté effectivement que 12.370 kilogrammes de blanc de zinc. La teneur en zinc des laitiers et du sulfure de calcium a varié de 1,2 à 1,8 %.

Il a été employé 1.286 kilogrammes d'électrodes, mais de ce poids il faut défalquer 637 kilogrammes représentant les parties non brûlées, hors du four, et que, dans une usine mieux conçue, on pourrait utiliser plus complètement. Le garnissage du four doit être refait après deux mois de marche, par suite des déformations qu'il subit.

En tenant compte de tous les éléments de prix de revient, les 12.370 kilogrammes d'oxyde de la série d'essais qui vient d'être indiquée ont coûté 4.598 francs, sur wagon à l'usine ; 8.500 kilogrammes ont été vendus 49 fr. 60 les 100 kilogrammes et 3.870 kilogrammes à 48 fr. 75 au départ d'Arudy, ce qui représente une recette totale de 6.102 fr. 60.

Ceci montre quels bénéfices on pourrait réaliser dans une usine

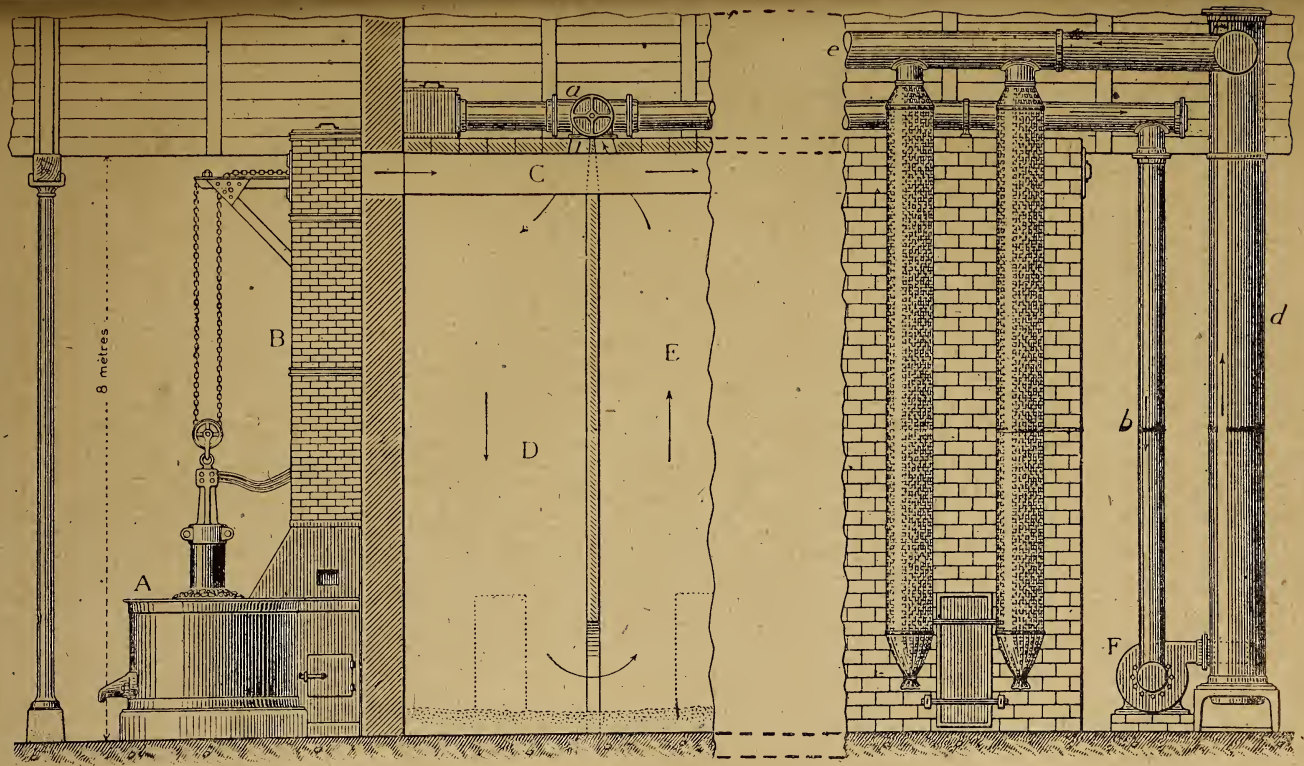


Fig. 240. — Installation d'Arudy (Basses-Pyrénées) pour la fabrication industrielle du blanc de zinc au four électrique, avec des minerais crus (procédés Côte et Pierron).

de 1.200 à 1.500 chevaux, payant le cheval 45 fr. au lieu de 65 francs (prix de l'usine) et en fabricant soi-même les électrodes.

L'oxyde de zinc ainsi obtenu se classe en deux catégories suivant sa blancheur ; la plus grande partie, soit 70 % environ, constitue la meilleure qualité ; 3 à 4 %, formés des parties recueillies dans les cheminées allant aux chambres, sont repassés avec les charges. Les deux qualités ont très sensiblement le même degré de pureté ; elles présentent la composition suivante :

Oxyde de zinc	98,6 à 99 %
Fer	0,2 à 0,3
Silice, chaux, etc	0,5 à 0,7
Humidité	0,4

D'après ce qui précède, on peut donc en toute sécurité conclure que l'obtention du *blanc de zinc commercial* par traitement de minerais crus à plus ou moins faible teneur au four électrique, est possible avec du cheval-an à 40 ou 50 francs. Bien des mines, que leur position éloignée des voies de transport ne permet pas d'exploiter avantageusement, peuvent donc trouver dans des procédés analogues, *très améliorables*, un nouvel élément de vitalité.

Traitement des déchets de zinc. — Dans le procédé Wile, on utilise les déchets de zinc de toute espèce (cendres de zinc avec chlorure d'ammonium, déchets de zinc métalliques, scories de zinc provenant de fours pour le traitement du cuivre, etc.). Ces déchets sent généralement récupérés dans des fours à réverbère, mais l'emploi du four électrique est plus économique, plus rapide et donne un meilleur rendement. Dans le traitement des scories, en particulier, il dispense de façonner des briquettes formées de scories mélangées avec des matériaux réducteurs ; il permet en outre d'opérer directement sur la scorie encore fluide et telle qu'elle sort des fours à moufle ou à réverbère. Dans ce but, on ajoute à cette scorie fluide, outre les agents réducteurs usuels, des bases fortes telles que la chaux, qui chassent le zinc de ses combinaisons silicatées et permettent de le recueillir à l'état d'*oxyde de zinc*.

CHAPITRE XII

PRODUITS DIVERS OBTENUS AU FOUR ÉLECTRIQUE

§ I. — ÉLÉMENTS

Hydrogène. — Ce gaz n'est pas préparé directement au four électrique, mais comme c'est un produit pouvant être obtenu aisément et économiquement à l'aide de composés électrothermiques, il n'est pas secondaire de le signaler. C'est ainsi que sous le nom d'« hydrogénite », on désigne le mélange obtenu en additionnant l'*aluminium* en limaille d'une petite quantité de chlorure mercurique et de cyanure de potassium pulvérisé ; ce mélange se conserve indéfiniment à l'abri de l'humidité ; traité par l'eau, il laisse dégager environ 1.300 litres d'hydrogène par kilogramme de produit. Il est dû à M. Mauricheau-Beaupré.

Un autre procédé traite l'aluminium par la soude caustique et donne de l'hydrogène très pur. C'est là son principal avantage, car il est assez coûteux. Il a été appliqué au gonflement des aérostats militaires pour lesquels il présente aussi l'avantage de n'exiger le transport que d'un poids restreint de matière, vu la faible densité de l'aluminium : il faut environ 4 kilogrammes de réactifs (aluminium et soude caustique) par mètre cube de gaz produit.

Dans le procédé Jaubert, on utilise les *ferro-siliciums* riches en silicium. Le ferro-silicium à 75 %, chauffé dans un courant de vapeur d'eau, s'allume et continue à brûler en donnant un violent dégagement d'hydrogène, sans nécessiter aucun chauffage extérieur et ultérieur, ni aucune addition d'un oxydant quelconque autre que la vapeur d'eau ; toutefois l'adjonction d'un peu de chaux au ferro-

silicium augmente et régularise la formation de l'hydrogène. On doit au même inventeur un appareil combiné pour fabriquer en campagne l'hydrogène nécessaire au gonflement des ballons militaires, sphériques ou dirigeables, par l'action du ferro-silicium sur une solution de soude concentrée ; ce dernier dispositif évite la complication de l'adjonction d'une chaudière à vapeur.

Il est du reste préférable de remplacer le ferro-silicium par le *silicium :* le gaz obtenu dans ces conditions est très pur ; il faut environ $2^{kg},2$ de réactifs (silicium, soude, chaux) pour produire un mètre cube d'hydrogène.

Signalons également le procédé à l' « hydrolithe », dû aussi à Jaubert et qui repose sur l'emploi du *calcium* (p. 124) ou de l'*hydrure de calcium.* Il suffit de mettre ces substances au contact de l'eau pour produire de l'hydrogène très pur. Il faut environ 900 grammes de matière pour donner un mètre cube de gaz.

Phosphore. — La préparation du phosphore devient de plus en plus une industrie électrothermique ; la plus grande partie de la production mondiale de ce corps est en effet obtenue électriquement. L'usine de Niagara Falls de la *Oldburg Chemical* C° (Etats-Unis) produit à elle seule mensuellement environ 25 kilogrammes de phosphore par voie électrothermique. La production de la *Albgight et Wilson* C°, d'Oldburg (Angleterre), lui est au moins égale. En France, le phosphore électrothermique est surtout fabriqué par la maison Coignet dont les usines sont à Pombières, près de Moutiers.

Les procédés de traitement au four électrique du *phosphate de calcium* sont tous basés sur le principe suivant : mise en liberté du phosphore qui distille et formation d'une scorie calcique fusible. C'est, d'une façon plus ou moins indirecte, l'application de la réaction de Wöhler, lequel a proposé le premier l'emploi de la silice qui se combine à la chaux, tandis que l'acide phosphorique est réduit par le charbon, d'après la formule suivante :

$$Ca^3(PO^4)^2 + 3SiO^2 + 5C = 3SiO^3Ca + 5CO + 2P.$$

Cette méthode, inapplicable avec les anciens procédés de chauffage, réussit très bien au four électrique, puisque les difficultés

de chauffage extérieur n'existent plus et que, d'autre part, on évite des pertes.

La généralisation des méthodes électrothermiques tient donc à deux causes principales : 1° à la possibilité, grâce à l'emploi de l'électricité, de refroidir les parois extérieures du récipient employé, et par là même d'éviter l'action du silicate de calcium ; 2° à l'augmentation du rendement en phosphore qui, dans certains procédés, atteint environ 92 %.

Les méthodes industrielles employées sont nombreuses.

Dans le procédé Parker, Robinson et Readman, exploité par l'*Electrical Construction* C°, on traite le phosphate mélangé avec du charbon et du sable, par l'acide sulfurique; on introduit le tout (*fig.* 241) dans un four électrique à électrodes de charbon *cc'* et on fait passer le courant. L'arrivée des matières premières se fait par la trémie A munie d'une vis d'Archimède B. L'ouverture *g* sert pour l'évacuation des vapeurs de phosphore. Des récipients en cuivre de forme cylindrique plongés dans l'eau sont en communication avec les vapeurs de phosphore qui viennent se condenser sur les parois. Le produit obtenu en employant des phosphates exempts de fer est jaune pâle. Le rendement est de 86 % de phosphore; la production journalière atteint 150 kilogrammes environ.

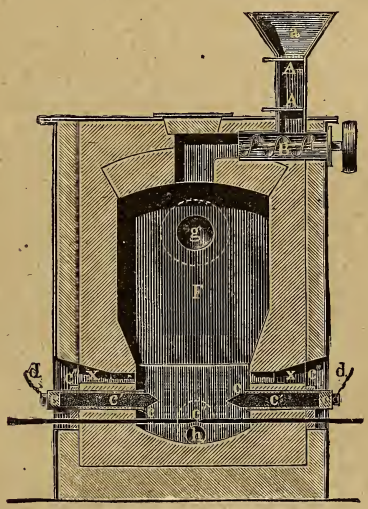


Fig. 241. — Four Parker pour l'extraction du phosphore.

Hempel, qui a étudié ce procédé, a fait des essais en distillant dans un appareil approprié un mélange de 5 parties de cendres d'os, 1,5 partie de charbon de bois et 3 parties de sable. Le premier dégagement gazeux commence à 700° C. A 1000° surviennent les gaz combustibles. La coloration verte de la flamme à 1.150° montre que les premières traces du phosphore sont

réduites. Le phosphore apparaît en quantité visible à 1.200° et la réaction est dans son plein à 1.300°. Par distillation on recueille 92 % du phosphore existant dans la masse. Les 8 % de phosphore contenus dans le résidu sont sous la forme de silicophosphate de calcium. En chauffant à plus haute température, à 1.500°, par exemple, en plaçant la matière dans un tube de charbon et en chaufffant directement dans l'arc, ce silicophosphate n'est pas réduit par la silice.

On a récemment utilisé comme matière première le *phosphate d'aluminium*, qui existe à l'état naturel en Pensylvanie sous la forme d'un minerai nommé *wavellite* ($P^4O^{31}Al^6H^{24}$). Une société, l'*American Phosphorus Company*, s'est formée pour extraire le phosphore de ce minerai par la voie électrothermique.

Dans le procédé Franck, on réduit les phosphates par le charbon à haute température de façon à engager à l'état de carbure le métal du phosphate. On chauffe au four à arc un mélange de charbon et de substances phosphorées en proportions convenables et dans les conditions de fabrication du carbure ; non seulement on obtient un carbure métallique, mais encore le phosphore se dégage, la réaction étant la suivante dans le cas du phosphate tricalcique :

$$Ca^3(PO^4)^2 + 14C = 3CaC^2 + 2P + 8CO.$$

Pratiquement on fait un mélange intime des matières suivant les proportions indiquées par la réaction, puis on chauffe au four électrique à la température de fabrication du carbure et à l'abri de l'air. Le phosphore obtenu est recueilli dans un appareil à condensation approprié. On coule le carbure et l'on remet du nouveau mélange à traiter.

Un brevet anglais de Bradley et Jacob ne se distingue guère de la méthode précédente que par la forme du four. Ces inventions indiquent comme proportions de matières 200 parties de charbon et 310 parties de phosphate tricalcique permettant d'obtenir 192 parties de carbure de calcium et 62 parties de phosphore.

Ces procédés n'ont malheureusement donné aucun résultat industriel : l'industrie du carbure a en effet des exigences qui ne permettent pas d'augmenter les chances de teneur du phosphore, cette fabrication faisant de plus des efforts pour traiter des calcaires aussi purs que possible.

Dans le procédé Dill, on emploie de l'*acide phosphorique* au lieu de phosphate dans le but de rendre la production continue, car de cette manière il n'y a plus de résidu solide à enlever à la fin de chaque opération. On additionne en outre l'acide phosphorique d'un peu de charbon de bois et de coke pour augmenter la conductibilité et faciliter l'action chimique.

L'appareil servant à cette opération se compose (*fig.* 242) d'un vase cylindrique en terre C pourvu d'un couvercle et dont le fond est constitué par l'électrode de charbon F. Il est muni d'un tube de dégagement N, d'une trémie de remplissage E et d'un joint étanche *b* destiné au passage de l'électrode M ; un volant de réglage est monté en *m*.

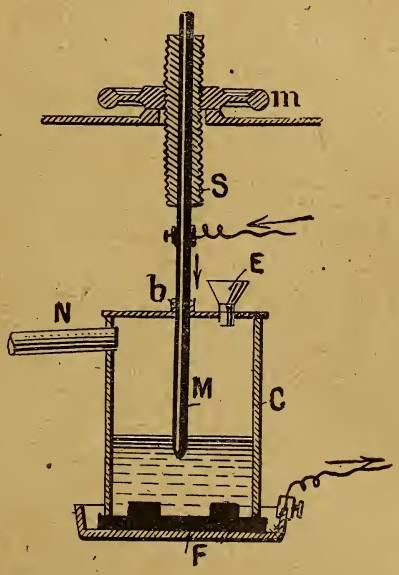


Fig. 242. — Four Dill pour l'extraction du phosphore.

Voici maintenant la marche de l'opération : on mélange de l'acide phosphorique concentré à 40-70° Baumé, à l'état chaud, avec de la poudre de charbon de grosseur moyenne dans la proportion d'un quart à un cinquième du poids de l'acide phosphorique ; on introduit le mélange dans l'appareil précédent et on fait passer un courant de 80 à 150 ampères, sous 120 volts. Le phosphore produit s'échappe par l'ouverture N et distille.

Pour éviter les inconvénients du four à arc, l'*Electric Reduction C°*, de Londres, traite les phosphates dans un four à résistance, mais ici un raffinage du phosphore est nécessaire, car celui-ci, à cause du bouillonnement intense qui se produit pendant l'opération, entraîne de grandes quantités de poussières charbonneuses qui le rendent impur.

Le four employé (*fig.* 243) se compose d'une chambre à parois

réfractaires A dans laquelle sont placées deux électrodes de charbon M reliées aux conducteurs E, E′ ; une ou plusieurs tiges de charbon *m* réunissent ces deux électrodes. On introduit dans le four la matière à traiter par l'orifice F ; les résidus sont évacués par l'ouverture G ; une tubulure I permet aux vapeurs de phosphore de s'échapper.

On charge alors de matière la sole du four et l'on établit un courant d'intensité suffisante pour obtenir la réaction voulue. Une partie de la chaleur développée est directement rayonnée par les tiges en graphite *m* et une autre réfléchie par les parois et la partie voûte. Les tiges doivent être en graphite et non pas en charbon, car l'échauffement considérable résultant du passage du courant transformerait le charbon en graphite et produirait une contraction pouvant provoquer la rupture de la tige.

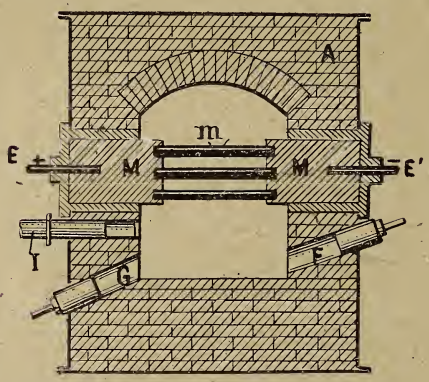


Fig. 243. — Four de l' « Electric Reduction C° » pour l'extraction du phosphore.

Dans le procédé Bonblique, on décompose par l'électrolyse le *phosphure de fer* obtenu par fusion de phosphate de chaux avec un sel de fer. On recueille les vapeurs de phosphore.

Collardeau chauffe au four électrique un mélange de carbure de calcium et de phosphure de calcium. Il emploie un mélange de 310 parties de phosphate de chaux, 260 parties de chaux vive et 160 parties de coke. Sous certaines conditions, on engage à peu près tout le phosphore à l'état de phosphure de calcium. L'hydrogène phosphoré qu'on produit avec ce corps passe dans un tube rempli de coke et, chauffé au rouge, il se décompose alors en phosphore et hydrogène.

Ces deux derniers procédés ont l'inconvénient de nécessiter une préparation intermédiaire de phosphure de fer ou de phosphure de calcium.

Dans le procédé Harding, le phosphate tricalcique est finement pulvérisé et traité d'abord par l'acide sulfurique qui donne l'anhydride phosphorique P^2O^5. Celui-ci étant impur et renfermant des produits sulfurés, est grillé dans un four à flamme avec du charbon. Il reste un mélange d'anhydrides phosphoreux et phosphorique que l'on réduit alors au four électrique.

D'autres tentatives ont été faites aussi pour retirer le phosphore par électrolyse d'une masse fondue. Bonna et Leroyer dissolvent, par exemple, le phosphate dans la cryolithe fondue additionnée de borax, silicate, etc. Les procédés de cette nature ne paraissent pas rationnels ou, tout au moins, préférables au mode d'emploi thermique de l'électricité.

Silicium. — A la température du four électrique, la silice est réductible par le charbon : il se forme généralement du carborundum SiC (p. 448), mais on peut, dans certaines conditions, obtenir du silicium en soustrayant cet élément isolé à l'action du carbure. On sait du reste qu'en refroidissant la vapeur de silicium au moment de sa formation, il est facile d'obtenir cet élément, amorphe ou cristallisé.

Dans le procédé Scheid, on réduit la silice par le charbon en présence d'un silicate alcalin ou alcalino-terreux, dans le but d'empêcher la volatilisation du silicium et la formation de siliciure de carbone.

$$SiO^2 + 6C + Si^3O^7Na^2 = 3Si + SiO^3Na^2 + 6CO.$$

Le mélange qui donne les meilleurs résultats est le suivant :

Silice pure	60 %
Charbon	24
Silicate de sodium bien sec	3 à 18

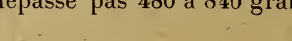
Ce procédé, qui donne du silicium à 98-99 %, a été exploité aux usines de Bockenheim-Frankfurt et de Landeck (Tyrol).

Dans d'autres procédés du même inventeur, on prépare le silicium par l'action du carborundum sur la silice ou sur un mélange de silice et de silicate, suivant les formules ci-après :

$$SiO^2 + 2SiC = 3Si + 2CO.$$
$$SiO^2 + Si^3O^7Na^2 + 6SiC = 9Si + SiO^3Na^2 + 6CO.$$

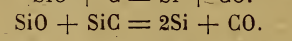
Le rendement ne dépasse pas 480 à 840 grammes par kilowatt-jour.

Dans le procédé Potter, on décompose le protoxyde de silicium ou *monox*, SiO (p. 548), par le carbone ou le carbure de silicium :



$$SiO + C = Si + CO.$$
$$SiO + SiC = 2Si + CO.$$

Dans le procédé Tone, on utilise aussi le carborundum cristallisé ou amorphe agissant sur un mélange de fer ou de sesquioxyde de fer, d'après la formule :



$$Fe + Fe^2O^3 + 3SiC = 3Fe + 3Si + 3CO.$$

On obtient ainsi, paraît-il, un produit très pur, mais l'économie de la méthode est discutable étant donné le faible rendement.

L'appareil employé dans ce but (*fig.* 244) est un four électrique à résistance. Cette résistance est formée par des briquettes de charbon *a* empilées en colonne et laissant entre elles des espaces libres. Le courant arrive à l'appareil au moyen des électrodes *e*, *e'*. Le mélange des matières premières R est introduit dans le four par sa partie supérieure. Le silicium libéré, au lieu de se volatiliser subitement dès sa production, échappe à l'action du carbure et se condense en fines gouttelettes : celles-ci arrivent d'abord en P, puis dans les récipients refroidis *m* et *m'* où elles passent à l'état solide.

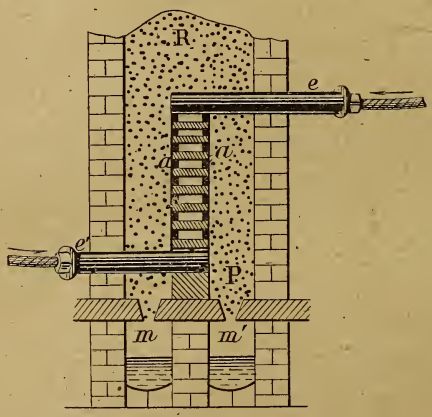


Fig. 244. — Four Tone pour la préparation du silicium.

Nous rappellerons le procédé Vigouroux, qui consiste à fondre au four électrique un mélange de silice et d'aluminium et qui permet d'obtenir du silicium cristallisé très pur. Signalons enfin le

procédé de laboratoire basé sur la fusion d'un mélange d'argent et de siliciure de fer SiFe.

Le silicium pur n'a pas beaucoup d'emplois industriels : en métallurgie, on lui préfère le *ferro-silicium* (p. 413). On l'utilise cependant pour la fabrication des filaments de certaines lampes électriques; en outre il entre dans la constitution d'un grand nombre d'alliages utilisés dans l'industrie.

Arsenic. — La presque totalité de l'*arsenic* provient, sous forme d'*acide arsénieux*, de la fusion de divers métaux dont il constitue un sous-produit. L'acide arsénieux est mis sur le marché sous le nom d' « arsenic blanc » du commerce ou sous forme de masses blanches et vitreuses; on l'utilise surtout en peinture, en vitrerie et pour la fabrication des insecticides. Sous forme de sulfure, il existe combiné à de nombreux métaux, en particulier au fer : pyrites arsenicales, mispickel (FeAsS), etc.

Dans les fonderies, les poussières les plus grosses, qui se déposent tout d'abord, comprennent les métaux, tandis que l'arsenic, au contraire, est contenu dans les fumées qui se déposent beaucoup plus loin, après condensation et refroidissement. Bien qu'en général on laisse échapper les fumées, on peut effectuer leur séparation en les filtrant dans des sacs, en les laissant déposer dans des chambres contenant des fils suspendus ou en les précipitant à l'aide d'appareils électrostatiques. On fait ensuite subir au produit plusieurs distillations successives, de façon à le raffiner et à le ramener à une teneur de 99,97 %. On le pulvérise et on le met finalement en barils pour le livrer au commerce.

Il est facile, au four électrique, d'extraire ce produit des composés arsenicaux, mais il est nécessaire de faire usage de fours spéciaux à distillation. De plus, ces derniers doivent être hermétiquement clos, pour éviter l'action de l'air et réaliser ainsi une atmosphère neutre. L'arsenic distille et se condense dans des chambres spéciales. Le résidu est une matte formée en majeure partie de sulfure de fer. Les métaux précieux qui peuvent accompagner le minerai se retrouvent en grande partie dans la matte. Suivant le mode de traitement et la composition du minerai, on peut recueillir de 45 à 65 % de l'arsenic qu'il renferme. Le traite-

ment des sulfures de cuivre riches en arsenic (10 à 15 % As) par voie électrothermique permet également de recueillir cet élément en outre d'une matte riche en cuivre (v. p. 144).

Bore. — Cet élément peut être obtenu au four électrique avec facilité, bien que la préparation du *bore pur fondu* nécessite certains dispositifs particuliers. C'est en effet un corps très réfractaire et s'unissant aisément au carbone.

Sous le nom de *bore amorphe*, on désigne un bore impur obtenu en réduisant l'anhydride borique par le sodium (Vöhler et Deville) ou le potassium (Gay-Lussac et Thénard) dans un creuset en fer. C'est une substance verdâtre ou brunâtre, pulvérulente, consistant en un mélange de bore, oxygène, borures alcalins, borure de fer, azoture de bore.

Le *bore cristallisé* ou *adamantin* de Deville est obtenu par la réduction de l'anhydride borique fondu à l'aide de l'aluminium dans un creuset de charbon ; il est très dur, de couleur jaune miel et consiste en un mélange de bore (89 %), de carbone (4,2 %) et d'aluminium (6,7 %). C'est donc, comme le précédent, un produit très impur.

Préparation. — Moissan a montré que la réaction la plus apte à donner du bore à l'état pur est la réduction de l'anhydride borique par le magnésium. En fondant le produit obtenu avec 50 fois son poids d'anhydride borique, on obtient un corps riche à 98 % de bore ; il est amorphe et de teinte brun clair. La réaction est la suivante :

$$2B^2O^3 + 3Mg = B^2O^3,3MgO + 2Bo,$$

soit, en poids, 140 parties d'anhydride borique pour 72 de magnésium.

Une faible proportion d'anhydride borique et une température relativement basse favorisent la formation d'un produit riche en magnésium. Une forte proportion d'anhydride borique et une température élevée donnent un produit pratiquement libre de magnésium, mais contenant une forte proportion d'oxygène combiné, sans doute un sous-oxyde de bore, Bo^6O. Enfin, avec un grand excès d'anhydride borique, la masse se dilue, la température est

plus basse et l'on a comme impuretés à la fois du magnésium et de l'oxygène. En remplaçant le magnésium par d'autres métaux, on n'arrive qu'à des résultats encore moins satisfaisants, l'affinité du bore pour la plupart des éléments étant encore plus grande que pour le magnésium.

La connaissance exacte des propriétés du bore et de ses principaux composés définis a permis cependant à Weintraub de mettre au point un procédé tout à fait industriel de préparation de cet élément à l'état pur. La réaction initiale est la même que la précédente, c'est-à-dire celle qui a lieu, à haute température, entre l'anhydride borique et le magnésium. Dans certaines conditions, on obtient du sous-oxyde de bore, dans d'autres un mélange de bore et de borure de magnésium. Ces deux produits de la réaction, sous-oxyde de bore et bore mélangé de borure de magnésium, peuvent servir de point de départ pour la préparation électrothermique du bore pur.

Ces composés sont en effet *dissociables* et, quelle que soit l'impureté, elle se sépare du bore quand celui-ci, impur, est chauffé à une température voisine de son point de fusion (2.300°). La principale difficulté est de réaliser cette température élevée sans emploi de charbon sous n'importe quelle forme; cela en raison de la grande affinité des deux éléments, bore et carbone, à haute température avec formation de borure de carbone. Le bore décompose en outre tous les gaz contenant du carbone. Comme métaux pouvant servir d'électrodes, seuls, le cuivre et le mercure sont utilisables, car ils n'entrent pas en combinaison avec le bore. Il convient en outre d'opérer dans un gaz inerte. L'opération s'effectue de la façon suivante :

On réalise la dissociation par un arc à haute tension (15.000 volts) jaillissant entre des électrodes de cuivre refroidies par l'eau. Le sous-oxyde de bore est placé dans une coupe en cuivre massif formant une électrode; l'autre électrode, cylindrique, est amenée au-dessus. L'arc se produit dans une enceinte close remplie d'hydrogène. Quand la masse est à peu près fondue, on réduit la tension à 2.200 volts sous 50 ampères. On termine avec un arc à courant continu de 500 volts sous 200 à 300 ampères, qui permet de fondre plus de 2 kilogrammes de bore en une seule opération.

Tant que le bore contient des impuretés, il n'y a aucun danger de contamination par la matière de l'électrode supérieure ; mais, à mesure que l'affinage avance, le danger devient grand. On peut exceptionnellement atteindre une teneur en bore de 99 %; pratiquement, on se limite à 97-98° %. Cela peut suffire pour certains usages du bore.

Lorsqu'on veut obtenir du bore pur, il faut renoncer à l'emploi des électrodes de cuivre et produire la dissociation dans un four

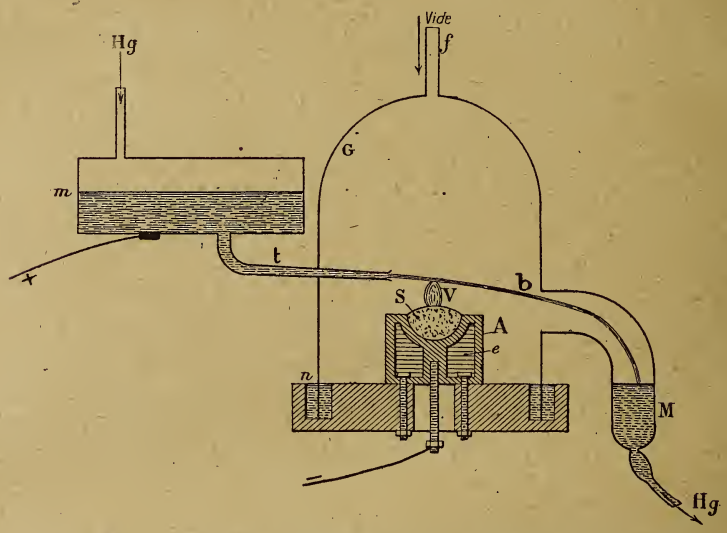


Fig. 245. — Four à arc au mercure pour la préparation du bore pur.

à arc au mercure (*fig.* 245). Le sous-oxyde de bore S est placé dans une capsule en cuivre rouge massif A refroidie par une circulation d'eau *e* et servant d'anode. La cathode est constituée par un filet de mercure *b* venant d'un tube de quartz *t* relié à un récipient *m* et passant au-dessus à une distance convenable de la charge à fondre S. L'arc V peut être amorcé par une décharge à haute tension. On peut aussi mettre d'abord le filet de mercure *b* en contact avec l'anode A. On augmente la pression ; l'arc normal s'établit et le jet de mercure cathodique est reçu dans un récipient M. L'électrode vaporisable en mercure est donc constamment renou-

velée et refroidie par cela même. On peut ainsi employer des arcs d'une très grande puissance.

L'espace où se produit l'arc est limité par une cloche en fer ou en cuivre G reposant sur un socle en talc par un joint étanche composé d'une rigole de mercure *n*. La cloche G est munie d'une fenêtre en quartz qui permet de suivre l'opération.

Ce four est très favorable à la produclion industrielle, c'est-à-dire en grandes masses, du bore chimiquemeut pur et à l'état fondu.

Il existe une autre méthode de préparation électrothermique du bore. C'est celle qui met à profit la réaction entre l'hydrogène et le chlorure de bore ; elle se produit à haute température conformément à l'éqnation chimique suivante :

$$Cl^3Bo + 3H = 3ClH + Bo.$$

On obtient ainsi du bore absolument pur en poudre ou en fragments fondus de forme irrégulière. La température nécessaire à cette réduction peut être réalisée à l'aide d'un arc alternatif à haute tension. Ce procédé ne se prête malheureusement pas à une production par grandes quantités.

La réaction de l'hydrogène sur le chlorure de bore est réversible. Au rouge, un courant de gaz chlorhydrique qu'on fait passer sur du bore donne du chlorure de bore ; mais aux températures très élevées, c'est la réaction inverse qui a lieu. Il y a donc une température correspondant à la formation du bore et, pour éviter le phénoméne de rétrogradation bien connu dans la fabrication des oxydes d'azote par l'arc électrique, on peut employer un four semblable à ceux utilisés dans la fabrication synthétique de l'acide nitrique (v. p. 502 et suiv.). Il est ainsi aisé de localiser dans un très petit espace la production des très hautes températures et, par contre, de noyer dans un grand volume de gaz froids les produits de la réaction.

Dans le cas du bore. l'opération est plus facile, un des produits de la réaction, le bore, étant solide. En employant un arc soufflé, il peut donc être rapidement soustrait de la haute température de l'arc. Pratiquement, on utilise un four dans lequel l'arc soufflé jaillit dans un mélange d'hydrogène et de vapeurs de chlorure de bore. Ce corps bout sous la pression ordinaire à 17° C. On emploie

de préférence un arc à courant alternatif pour éviter la souillure du bore par la désintégration de l'électrode négative.

Comme dans la méthode précédente, la matière constituant les électrodes est loin d'être indifférente : avec des électrodes de graphite, on obtient un bore impur, contenant 2 % environ de carbone. La solution est donnée par l'emploi d'électrodes en cuivre refroidies, ce métal ayant une affinité presque nulle pour le bore. L'hydrogène doit être employé en grand excès.

Pendant l'opération, le bore est projeté en poudre sur les parois du four et les électrodes. A l'extrémité de celles-ci, il s'agglomère peu à peu en baguettes et c'est finalement entre des électrodes de bore que l'arc se produit. Les extrémités fondent peu à peu : on obtient donc à la fois du bore fondu pur et du bore en poudre titrant 99 à 99,5 %; le reste est formé de sous-oxyde de bore; il est en effet impossible d'éviter la présence de traces d'oxygène dans l'atmoephère et les gaz soumis à l'action de l'arc. La poudre de bore peut d'ailleurs être fondue et purifiée, comme précédemment, dans un four à arc au mercure.

La préparation du chlorure du bore est très simple : il suffit de faire passer un courant de chlore sur le carbure de bore. On sait que ce dernier produit s'obtient par le chauffage, au four électrique, d'un mélange d'anhydride borique et de charbon (V. p. 392).

Le professeur américain Weintraub, à qui l'on doit ces divers modes de préparation du bore, a montré qu'on pouvait aussi employer pour cette réduction un tube de graphite chauffé au rouge par le courant électrique. La réaction entre l'hydrogène et le chlorure de bore gazeux peut, en effet, être produite au-dessous de 1.700° seulement, c'est-à-dire à une température à laquelle le carbone et le bore ne se combinent pas. On obtient ainsi du bore très pur. L'électricité n'intervient, dans ce cas, que pour le réglage de la température, et l'on évite les inconvénients d'un arc alternatif à haute tension.

L'obtention du bore oüvré, c'est-à-dire possédant des formes déterminées, est assez difficile en raison de son point de fusion élevé. On ne peut songer à le couler, car il se figerait trop rapidement. D'autre part, en agglomérant la poudre par liants et com-

pression, on risque d'introduire des impuretés. Le mieux est de tasser fortement la poudre et de l'agglomérer par voie électrothermique, le bore constituant une résistance chauffée par le courant. Malheureusement, il est difficile d'obtenir ainsi une matière homogène, car en raison du coefficient de température négatif très élevé du bore, il se produit des directions privilégiées pour le courant. Pour éviter les causes extérieures de refroidissement, il est nécessaire de l'entourer d'une matière isolante au double point de vue électrique et calorifique, sans action sur le bore et infusible à 2.300°. Ces diverses qualités se trouvent réunies dans l'azoture de bore (V. p. 527) qui résout ainsi le difficultueux problème de l'obtention du bore fondu ouvré.

Propriétés et utilisation. — *Abrasif.* — Le bore pur est analogue d'aspect au diamant noir. Il peut prendre un beau poli et possède une dureté qui ne le cède qu'au diamant (9,5 de l'échelle de Mohs); aussi peut-il être avantageusement utilisé comme *abrasif.* C'est le premier corps préparé artificiellement, qui présente à la fois une grande dureté et une structure amorphe; sa cassure est conchoïdale. Son point d'ébullition est à peine supérieur à sa température de fusion (2.300°). On l'emploie pour la fabrication des pierres de compteurs électriques et, plus généralement, pour tous les pivotages des appareils de mesure. Il se montre en cela supérieur au saphir en raison de l'absence complète de structure microcristalline. On sait que c'est là le défaut des compteurs à courants alternatifs; les vibrations auxquelles ils sont soumis font que les pivots d'acier dur finissent par avoir raison de la pierre qui les supporte.

On s'est demandé s'il ne serait pas possible de faire du bore un succédané du diamant noir dans ses applications au forage; son faible prix de revient le rend propre à cet emploi; malgré cela, en raison de sa constitution physique, il s'use assez vite à la meule de carborundum, même lorsqu'il est pur.

Emplois chimiques et métallurgiques. — Le bore est remarquable par sa grande affinité chimique vis-à-vis de presque tous les corps, à la seule exception du cuivre et du mercure. Il s'allie surtout facilement avec le carbone et l'azote. Il est très mauvais

conducteur de l'électricité à la température ordinaire ; mais ce qui le distingue à ce point de vue des autres substances, c'est l'accroissement considérable de sa conductibilité avec la température. A 23° C., sa résistivité est de $1,7 \times 10^6$ ohms-centimètre, soit 10^{12} fois celle du cuivre ; à 100° C., elle n'est plus que 395.000 ohms-centimètre et, à 180° C, de 46.000 ohms-centimètre. Entre 23° C. et le rouge sombre, la conductibilité croît dans le rapport de l'unité à deux millions (152.000.000); au rouge blanc, il devient bon conducteur. Il a donc un énorme coefficient de température négatif. Aucun élément ne manifeste une variation de résistance comparable, sauf peut-être le sélénium dans une région étroite autour de son point de fusion.

L'influence d'une petite quantité d'éléments étrangers, de carbone en particulier, se fait sentir en modifiant la résistivité du bore et permet de constituer des *résistances* pour toutes les exigences. Quand on connaîtra la courbe de variation exacte de sa résistivité avec la température, le bore fournira un moyen de fabriquer des *pyromètres* pratiques pour la mesure des températures. Il peut de même constituer un *détecteur* pour la télégraphie sans fils.

Au point de vue de ses propriétés d'affinité, le bore peut rendre aussi de très grands services en fonderie. Son application industrielle la plus importante actuellement est dans le *moulage du cuivre rouge*. Ce métal dissout en effet les gaz, en particulier l'oxygène; le gaz absorbé se libère en partie à froid : d'où des soufflures, un manque d'homogénéité et une basse conductivité électrique. On peut éviter cet inconvénient par l'emploi de désoxydants ; mais, pour enlever pratiquement tout l'oxygène, il faut employer un excès de réducteur ; cet excès s'allie au métal et il en résulte une diminution considérable de sa conductibilité. Comme le bore est sans affinité pour le cuivre et, au contraire, très avide d'oxygène, il convient tout à fait à cet usage ; mais comme il est encore trop coûteux, on le remplace par le sous-oxyde de bore ou plutôt par le produit direct de la réaction entre l'acide borique et le magnésium. On emploie ce produit dans la proportion de 1 à 5 % par rapport au cuivre; si le métal est pur, on peut obtenir couramment des fontes de cuivre ayant une conductibilité voisine

de 97,5 %. La dépense est de 8 à 9 centimes par kilogramme de cuivre traité.

Cette méthode présente plusieurs avantages :

1° Elle réalise une grande économie de main-d'œuvre en remplaçant le cuivre forgé par du cuivre fondu ;

2° La fonte de cuivre peut remplacer ses alliages dans nombre de cas.

Le gain de conductibilité permet d'économiser la matière.

Ce procédé a trouvé des applications immédiates dans la réalisation des enroulements ou de certaines parties des enroulements des transformateurs de gros calibre. La possibilité de fondre le cuivre en lui conservant une excellente conductibilité permet aussi d'éviter, dans la construction, les joints plus ou moins bons des rivets, écrous, etc.

Le *boro-cuivre* est surtout utilisé dans l'industrie, comme agent d'affinage et de fusion ; 1 % de cet alliage accroît la résistance à la traction de la fonte de cuivre de 25 % environ ; l'addition de 1,5 à 2 % de boro-cuivre aux laitons et bronzes facilite la refonte des déchets de ces alliages et engendre en outre une certaine économie.

Les combinaisons de bore les plus connues sont l'*azoture de bore* (p. 528), le *borure de carbone* (p. 394) qu'on emploie comme abrasif, le *ferro-bore* (p. 444), utilisé en métallurgie, les *fontes borées de manganèse* et les divers alliages qu'il forme avec le silicium, l'aluminium, le nickel, etc. On fabrique aussi du *nickelo-bore* à 15-20 % de bore et 85-80 % de nickel. Le *bronze d'aluminium au bore* aurait des qualités supérieures au bronze d'aluminium ordinaire et serait encore moins altérable. On l'obtient en préparant d'abord au four électrique du *boro-aluminium* à l'aide d'un mélange de fluorine et d'acide borique reposant sur de l'aluminium fondu. Il se forme du fluorure de bore qui réagit sur l'aluminium en mettant en liberté le bore. Celui-ci, absorbé par l'aluminium, forme l'alliage désiré qu'on incorpore ensuite au cuivre dans la proportion de 90 % de ce métal et 10 % de boro-aluminium ; la fusion de ce dernier mélange doit être effectuée à l'abri de l'air.

Graphite. — *Fabrication.* — On produit actuellement une grande quantité de graphite au four électrique par la transforma-

tion du carbone ordinaire (coke, anthracite) à la température de l'arc. Les différents procédés employés (Girard et Street, Acheson, etc.) ont été précédemment décrits à propos de la fabrication des électrodes (V. CHAP. II, p. 71 et suiv.). D'autres méthodes s'appliquent à la graphitation des charbons impurs et sont en ce sens plus générales ; elles permettent d'obtenir du graphite suffisamment riche pour la plupart de ses emplois industriels. On les applique également à l'enrichissement en carbone et la double opération de dégazéification et désulfuration de certains charbons, notamment de ceux employés pour la fabrication du carbure de calcium : anthracite ordinaire, par exemple.

Dans le *procédé Paoloni*, exploité à Narni, près de Milan, on emploie un four électrique de 100 kilowatts. Les matières premières utilisées sont de préférence l'anthracite et le coke de pétrole ; suivant la durée de l'opération, on peut obtenir, soit du charbon graphitique plus ou moins riche, assez voisin du charbon de cornue, soit du graphite pur.

L'installation de Narni comporte deux fours électriques et une station de transformation de courant triphasé, munie d'un transformateur spécial à potentiel variable. Le rendement par kilowatt-heure est de 2.500 grammes dans le cas de l'anthracite graphitique, et de 1.000 grammes dans celui du graphite artificiel.

Le four Paoloni utilise la diminution de la résistance électrique des charbons corrélative des élévations de température. On obtient ce résultat en faisant passer un courant dans la masse du combustible déposée dans le four. Le courant utilisé est le triphasé, qui a été reconnu le meilleur et le plus économique pour cette application. Les électrodes, au nombre de trois, sont placées dans un même plan horizontal perpendiculaire à l'axe du four, et d'une façon symétrique, de telle sorte que les normales en leurs milieux se réunissent au point d'intersection de l'axe et du plan, et font entre elles des angles de 120°. La section du four suivant le plan en uestion a la forme d'un hexagone régulier dont trois côtés sont constitués par les électrodes et les trois autres par des lignes en maçonnerie réfractaire. Le courant, à partir des électrodes, suit les normales qui constituent des lignes de moindre résistance, et aboutit au centre, qui lui-même se trouve être le point neutre du

circuit monté ainsi en étoile. Par suite de l'effet joule, la chaleur à laquelle donne naissance le passage du courant se propage d'abord le long des normales, puis dans toute la masse. En abaissant peu à peu le potentiel et en augmentant l'ampérage, on finit par obtenir l'incandescence de la charge entière.

L'inventenr a essayé d'autres dispositifs, par exemple une section rectangulaire, un circuit triphasé avec ou sans fil neutre, un circuit monophasé, un système basé sur l'emploi du continu, etc. Mais c'est avec le triphasé et la section hexagonale, définitivement adoptés, qu'il a obtenu les meilleurs rendements. Néanmoins on pourrait choisir tout aussi bien la forme circulaire avec division en six segments.

Pour l'amorçage du four, on peut utiliser le procédé suivant : sur la masse charbonneuse chargée dans le four, on détermine au moyen d'un bâton trois sillous correspondant autant que possible aux trois normales des électrodes. Dans ces sillons on dépose trois baguettes de charbon amorphe quelconque, de façon telle que chaque baguette touche par une de ses extrémités à une électrode fixe et que l'autre extrémité se trouve à proximité du centre du four. Les trois extrémités des baguettes se trouvent ainsi à peu de distance du centre ; si on verse de la poudre de charbon de façon à réunir les trois extrémités, on obtient instantanément la formation d'un arc triphasé au centre du four. Il en résulte un échauffement rapide de la masse au centre et le long des normales, c'est-à-dire autour des baguettes de charbon devenues incandescentes. Cette mise en marche est excellente et très rapide ; les trois petites baguettes de charbon peuvent être laissées en place jusqu'à la fin de l'opération ou bien enlevées; mais comme il s'agit de charbon amorphe quelconque dont la valeur est insignifiante, on peut les abandonner dans la masse.

Le déchargement a lieu à chaud, la charge étant incandescente ; on profite ainsi de la chaleur emmagasinée pour l'opération suivante. Dans ce but, le fond est mobile autour d'une charnière ; à la fin de la cuisson, il s'ouvre et laisse tomber les matières traitées dans un chariot en tôle à doubles parois traversées par un courant d'eau très rapide; si l'on dispose de deux fours, on peut s'arranger de façon à réaliser une marche continue.

Pratiquement, le four Paoloni est construit de la façon suivante :

Deux pilastres parallélipipédiques en maçonnerie ordinaire, entre lesquels se trouve un espace juste suffisant pour le passage du chariot de décharge, supportent un bloc divisé en trois zones : la première est formée par un tronc de pyramide de section hexagonale dans la partie supérieure, circulaire dans la partie inférieure; cette dernière constitue la bouche du four, fermée par une plaque en fonte mobile à charnière et surmontée d'un cylindre de maçonnerie réfractaire s'emboîtant exactement dans l'ouverture circulaire. La deuxième et la troisième zones ont une section hexagonale; la troisième est en maçonnerie ordinaire, l'autre renferme les trois électrodes et les trois côtés qui terminent l'hexagone.

Le bloc constitué par ces zones est lui-même entouré d'un revêtement en briques ordinaires, de telle sorte que l'ensemble représente un prisme à section rectangulaire.

Dans la première zone la masse charbonneuse s'échauffe par rayonnement; dans la seconde zone elle est portée à une température élevée par le passage du courant; enfin, dans la troisième zone se réunissent les gaz provenant de la calcination. On a ainsi, en s'élevant, trois régions bien caractérisées : celle dite d'*influence*, celle du *travail* proprement dit et celle des *gaz*. On peut faire brûler ces derniers en munissant le sommet du four d'une calotte en amiante armée de fer et percée d'une ouverture pour le passage des flammes.

Dans le *procédé Hærden*, l'appareil utilisé est un four à courant continu de 45 volts et 300 ampères. L'emploi de l'arc a été abandonné, en raison de son irrégularité et de la difficulté d'empêcher les dérivations par les parois du four.

Le meilleur résultat a été obtenu avec un four à résistance, formé d'une sole en fonte recouverte de déchets d'électrodes et sur laquelle on construit le four. Cette sole est recouverte de charbon de bois, qui monte jusqu'à la rencontre de l'électrode supérieure, le cône d'éboulement empêchant le contact avec les parois. Les tiges à graphiter sont passées lentement, trois par trois, dans la masse incandescente. La voûte du four est protégée par des fragments d'électrodes, réunis et tenus par des briques réfractaires.

l'électrode supérieure, de 160 millimètres de côté et $1^m,40$ de longueur, dure quatre à cinq jours ; la sole ne demande aucune réparation pendant plusieurs années ; la voûte dure huit à neuf mois. Le degré de graphitation s'apprécie au son, en frappant les charbons avec une tige métallique.

Pendant ses essais avec l'arc, l'auteur avait été conduit à faire passer dans les électrodes, pour amorcer et stabiliser l'arc, une décharge à haute tension obtenue avec une bobine donnant 28 à 30 centimètres d'étincelles, alimentée par du courant continu à 125 volts.

La difficulté a été de trouver pour cette bobine un interrupteur durable. L'auteur s'est finalement arrêté à un interrupteur électrolytique, formé d'un isolateur en porcelaine retourné, placé dans l'eau acidulée, et dont le fond était percé d'une ouverture. Dans ces conditions, on pouvait marcher cinq jours consécutifs, après lesquels il fallait remplacer l'acide. La forme biconique de l'ouverture a été déterminée par tâtonnement jusqu'à ce qu'il ne se produise pas de transvasement de liquide.

Utilisation industrielle. — Outre son emploi comme électrode de fours électrothermiques et de fours électrolytiques (V. p. 71), le graphite est utilisé dans l'industrie électrique pour la fabrication des charbons de lampes à arc. Mélangé avec un liant carbonisable (goudron, brai), il donne une pâte qu'on tréfile, qu'on cuit à haute température et qu'on aiguise à l'une des extrémités des baguettes ou crayons ainsi obtenus. Ces crayons sont souvent additionnés de sels (borates, silicates) destinés à rendre la lumière plus régulière et plus stable en jouant le rôle de fondants. Ces sels forment une pâte qui occupe l'axe des cylindres de charbons. Les *balais* de graphite pour dynamo remplacent de plus en plus les balais métalliques, sur lesquels ils ont l'avantage d'exercer vis-à-vis du collecteur une pression plus douce, plus régulière et un meilleur contact; ils sont généralement fabriqués par moulage, contiennent très peu de goudron de manière à ne pas encrasser le collecteur et, d'autre part, sont assez durs pour ne pas donner par l'usure des poussières conductrices capables d'endommager celui-ci par courts-circuits locaux.

Les *contacts* en graphite rendent de grands services dans les circuits à interruptions fréquentes, grâce à l'inaptitude particulière de ce corps à former brusquement un arc électrique à sa résistance à la désagrégation, à son infusibilité et à ses propriétés antihygroscopiques. On en fabrique aussi des disques, garnitures et rondelles par l'usinage, en partant de barres de graphite artificiel.

Le graphite employé pour la fabrication des *mines de crayon* doit être très pur, de même que l'argile avec laquelle on le mélange et qui a pour but de donner à la mine sa solidité. Après lavage à l'eau et expression de celle-ci dans des filtres-presses, le mélange est broyé entre des cylindres d'acier; puis vient le tréfilage, la pâte, rendue parfaitement homogène, traversant successivement deux presses. Le fond du cylindre de la seconde presse est pourvu d'une filière en pierre dure (diamant, rubis ou saphir) à travers laquelle le piston force la pâte; celle-ci sort ainsi de la presse sous forme d'un fil continu. Ce dernier est ensuite découpé en tronçons et les mines cuites pendant plusieurs heures dans un four chauffé à 1.500°; elles sont alors en état d'être collées dans leur gaine de bois.

Étant infusible et bon conducteur de la chaleur, le graphite constitue un excellent produit pour la fabrication des *creusets de fusion;* ces derniers ne donnent cependant satisfaction qu'en atmosphère peu oxydante et, pour cette application, le graphite doit renfermer le moins de cendres possible ; la chaux donnerait en effet naissance à des silicates fusibles, de même que le fer. Ces creusets sont fabriqués par moulage à l'aide d'une pâte composée de graphite, d'argile et de goudron ; le goudron facilite l'adhérence mutuelle des particules de graphite et d'argile et diminue ainsi la formation des fentes. Actuellement, on fabrique aussi des creusets en les taillant dans des blocs de cette matière obtenue artificiellement; on les emploie surtout pour les opérations électrothermiques ou aluminothermiques, pour lesquelles ils donnent de très bons rendements. La métallurgie utilise également des *briques de graphite* pour le revêtement intérieur de certains fours dont la cuve est ainsi protégée contre l'usure chimique.

Mélangé en proportion convenable avec l'huile de lin bouillie, le

graphite forme une matière très adhérente, durable, uniforme et imperméable à l'air, à l'humidité et aux gaz. On l'emploie comme *peinture anti-rouille.* Cette peinture couvre plus que le minium ; aussi l'a-t-on utilisée avec profit pour les grandes constructions métallurgiques. Les *mastics à base de graphite* sont également utilisés grâce à leur propriété de ne pas se fendiller par le durcissement. Comme peinture à la fois ignifuge et anti-rouille, nous citerons celle correspondant à la composition suivante :

Graphite pulvérisé	100 parties
Carbonate de potasse	80 —
Sulfate de baryte	80 —
Colophane	10 —
Ocre	10 —
Phosphate d'ammoniaque	20 —
Silicate de soude à 39° Baumé	250 —

Le carbonate de potasse doit être préalablement additionné de 20 parties d'alcool.

L'emploi du graphite comme *lubrifiant* est bien connu des industriels ; mais cette application exige qu'il ne contienne aucune matière dure provenant du minerai, notamment de l'argile et du mica. A ce point de vue, le graphite artificiel donne de très bons résultats, notamment la variété dite « floconneuse », qui est d'une grande ténuité et ne contient que 1 % de cendres ; on l'utilise pour le graissage des boîtes à billes et dans les organes délicats des machines à vapeur, moteurs à explosion et automobiles ; l'usure par frottement est pour ainsi dire nulle et il n'y a pas d'encrassage. On l'emploie aussi en mélange avec l'huile dans une très faible proportion (0,5 à 1 %) ; le coefficient de frottement n'est que la moitié environ de celui produit par l'emploi de l'huile seule. Appliqué au graissage des cylindres d'automobiles, il permet d'économiser les deux tiers environ des frais de nettoyage et de renouvellement du produit sur la méthode courante à l'huile.

Sous le nom de *fibre-graphite*, on désigne une matière artificielle obtenue à l'aide d'un mélange de graphite et de sciure de bois finement pulvérisés et agglomérés sous forte pression. Cette matière, qui a la consistance du bois dur après cuisson et addition d'une petite quantité d'huile de lin, est surtout utilisée pour la fabri-

cation des paliers de machines; elle supprime tout graissage et ne s'échauffe pas sensiblement ; de plus, son usure est très lente. Le *cambouis*, qui a certains usages analogues à ceux de la mine de plomb, est un mélange de graphite, d'huiles et de graisses; on l'emploie à la fois comme lubrifiant et comme anti-rouille.

En *fonderie* et en *métallurgie*, les tiges de graphite servent comme agitateurs pour le *brassage des métaux* en fusion. Les *phosphorateurs*, dont le rôle est d'introduire le phosphore dans le bronze phosphoré, se fabriquent à l'aide de blocs de graphite artificiel pur (99 $^0/_0$); on évite ainsi la présence de la silice, toujours à craindre avec les phosphorateurs moulés ; en outre, le graphite, dans cet état de pureté, tend à réduire les oxydes présents dans le bain.

Les *moules en graphite* servent, concurremment à ceux en fer et en chromite, pour le coulage des métaux et dans l'industrie verrière. Les fondeurs, sans cependant employer toujours des moules entièrement en graphite, recouvrent souvent leur partie interne de poussière de graphite, afin d'obtenir des surfaces plus nettes, plus lisses et plus aptes au décapage; pour cette application, le graphite est généralement additionné de noir végétal et d'argile fine; il donne une fabrication plus propre en même temps qu'il facilite le dépouillement des objets. Pour les pièces difficiles à mouler, on emploie les graphites gras, alors que dans les aciéries la plombagine ordinaire à 20 $^0/_0$ de carbone suffit. Les moulages à haute température exigent, par contre, des graphites très fins et riches à 95-98 $^0/_0$ de carbone.

Il faut enfin rappeler l'usage du graphite dans les opérations galvanoplastiques, dans la fabrication des clichés d'impression dits « galvanos », comme baguettes et supports conducteurs dans les opérations électrolytiques, etc.

Coke de tourbe. — La transformation de la tourbe en charbon riche ou en coke permet de faciliter son transport qui devient ainsi économique. Les appareils généralement employés sont des cylindres en fer mesurant environ 1 mètre de diamètre et 2 mètres de longueur. Ils sont pourvus d'une spirale chauffée électriquement et placée dans l'axe du four. Les briquettes de tourbe sont disposées autour de cet axe par couches superposées. Pour éviter toute dé-

perdition de chaleur, les cylindres sont recouverts extérieurement d'une enveloppe d'amiante.

Une fois les appareils remplis, on ferme le circuit. La calcination s'opère rapidement. On l'arrête lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau; celle-ci s'échappe à l'air libre, tandis que les produits de la distillation (goudrons, huiles lourdes, etc.) sont recueillis dans un appareil spécial de condensation.

On peut se donner une idée de l'enrichissement en carbone de la matière ainsi traitée par les chiffres ci-dessous, qui donnent les pourcentages d'eau et de carbone d'une tourbe brute et ceux du même produit après 18 et 24 heures de chauffe :

	Tourbe brute.	Coke après 18 heures de chauffe.	Coke après 24 heures de chauffe.
Eau.....	59,10 %	3,80 %	0,40 %
Carbone...	26,12	73,89	87,80

Dans ces conditions, le pouvoir calorifique passe de 2.000 calories à 6.700 et 7.800. Après cette opération la carbonisation peut donc être considérée comme complète. Le coke obtenu ainsi est enlevé des fours et placé dans des wagons en fer munis d'un couvercle pour éviter l'action de l'air; là il se refroidit pendant six à huit heures. On peut ensuite l'utiliser directement comme combustible; il brûle d'une façon satisfaisante et ne laisse à la combustion que peu de cendres. Son poids spécifique est de 0,3 environ.

Noir de fumée. — Si l'on place dans une flamme éclairante deux fils électriques à quelques millimètres l'un de l'autre, il se forme de la suie dès que la différence de tension atteint 12 volts. L'intensité dépensée est très faible, soit 1/100.000 d'ampère sous 220 volts.

Suivant la nature du courant, continu ou alternatif, le noir prend naissance sur un seul fil ou sur les deux simultanément; il les envahit et finit par les réunir, le dépôt s'effectuant sous la forme arborescente.

Thienne, auteur de cette constatation, a breveté le procédé pour la fabrication du noir de fumée.

Diamant. — *Emploi de la fonte de fer.* — Lorsqu'on sature le *fer* de *carbone* à une température comprise entre 1.100° et 3.000°

environ, on obtient, par le refroidissement de la masse, des résultats qui diffèrent suivant la température à laquelle le métal a été porté. Ainsi, vers 1.150°, on n'obtient que du graphite et du carbone amorphe; vers 3.000°, il se produit seulement du graphite cristallisé. Entre ces deux extrêmes de température la fonte liquide se comporte donc comme une solution capable de dissoudre de plus en plus de carbone à mesure que la température s'élève.

Mais, si on fait intervenir la pression, les conditions de la cristallisation changent totalement. Pour obtenir cette pression, on utilise l'augmentation de volume que subit la fonte lorsqu'on la refroidit brusquement. C'est le procédé Moissan. On sait en effet que, de même que l'eau, la fonte liquide est plus dense que la fonte solide, c'est-à-dire qu'elle se dilate en se solidifiant.

Pour appliquer ces données à la préparation du diamant, on opère ainsi qu'il suit :

On comprime fortement du charbon de sucre très pur dans un petit cylindre de fer doux ayant environ 3 centimètres de hauteur et 1 centimètre de diamètre, puis on ferme ce dernier au moyen d'un bouchon à vis de même métal. On fait ensuite fondre au four électrique environ 200 grammes de fer doux, et dans ce bain métallique liquide on introduit rapidement le cylindre à charbon de sucre. Le creuset est aussitôt sorti du four et trempé brusquement dans un seau d'eau froide. Il y a évidemment production d'une grande quantité de vapeur, mais l'expérience n'offre aucun danger.

De cette façon, il se forme par refroidissement une couche de fer solide englobant une masse liquide qu'elle protège du contact de l'air extérieur. Quand cette croûte n'est plus qu'à la température du rouge sombre, on retire le tout de l'eau et on laisse la masse se refroidir d'elle-même à l'air. Pendant la durée de ce refroidissement, le mélange de charbon et de fer a le temps de presser contre lui-même et de donner ainsi naissance au carbone cristallisé et transparent, ou diamant.

Pour isoler celui-ci, on attaque le culot métallique au moyen d'acide chlorhydrique bouillant jusqu'à ce que tout le fer ait disparu. On est alors en présenee seulement de carbone, mais sous trois états différents : graphite, charbon de couleur marron et carbone dense. On élimine le graphite et le charbon marron à l'aide

d'eau régale et de traitements alternés à l'acide sulfurique bouillant et à l'acide fluorhydrique. Après une dernière attaque par le chlorate de potassium, l'acide nitrique fumant, l'acide fluorhydrique bouillant et l'acide sulfurique, on lave, puis finalement on sèche.

En introduisant le résidu dans du bromoforme, on isole quelques fragments microscopiques plus denses que ce liquide et qui en outre rayent le rubis et brûlent dans l'oxygène à 1.000°. Ces propriétés appartiennent seulement au diamant.

Examinés sous un fort grossissement, les diamants obtenus par Moissan ont des teintes variées; ils représentent assez bien les deux principales variétés de diamants : le diamant noir et le diamant transparent.

Les diamants noirs ont un aspect grenu et se présentent sous

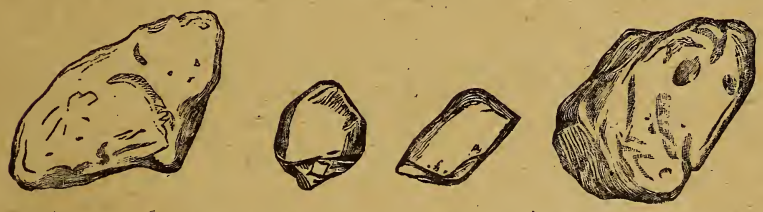


Fig. 246 à 249. — Diamants obtenus au four électrique à l'aide de la fonte de fer. (Grossissement : 50 diamètres environ.)

forme de plaques pointillées comme cela s'observe dans certains cristaux naturels. Parfois ils sont en masses à cassure conchoïdale et ont un aspect gras.

Les diamants transparents (*fig.* 246 à 249) ont aussi des aspects très variés. Ils possèdent souvent des stries parallèles et des impressions triangulaires. Leur densité moyenne est de 3,5. Quelques-uns ont des arêtes courbes très nettes. Leur surface est généralement lisse et brillante; elle est parfois chagrinée et creusée de petites cupules. Les extrémités de certains cristaux se prolongent par un chapelet de petits cubes. Les plus gros diamants ne dépassent pas $0^{mm},75$ de longueur. Quelques-uns éclatent parfois peu de temps après leur préparation.

Emploi du carbure de calcium. — De Boismenu, qu'un longue pratique industrielle avait familiarisé avec le four électrique, a

réalisé la synthèse du diamant par un procédé en apparence assez simple et reposant sur l'électrolyse ignée du carbure de calcium.

La présence de cristaux microscopiques de diamant que Maumené avait décelée dans certains échantillons de carbure de calcium suggéra à De Boismenu l'idée que la formation de ces cristaux pouvait être attribuée à des effets d'électrolyse. C'est dans ce sens qu'il orienta ses recherches.

Pensant que le carbone, qni n'a pas de palier de fusion apparent, doit cependant passer par la forme liquide pour pouvoir cristalliser sous la forme diamant, il admit que dans les carbures métalliques fondus le carbone à l'état de molécule isolée existe sous la forme liquide. En soumettant à l'électrolyse des bains de fusion fortement carburés, on doit donc pouvoir déterminer sa cristallisation.

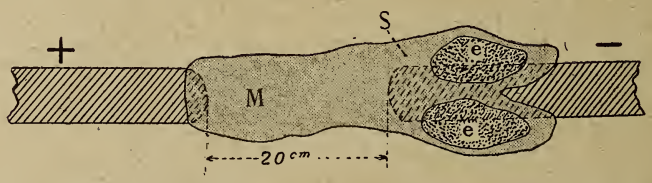


Fig. 250. — Électrolyse ignée du carbure de calcium pour l'obtention du diamant. — M, carbure de calcium; S, carbure décomposé; *e*, mélange de diamant, de graphite et de carbone amorphe.

En 1908, il entreprit une série d'expériences dont il a communiqué les résultats à l'Académie des sciences dans deux mémoires en date du 24 avril et du 30 décembre 1908.

L'opération est effectuée à l'aide d'un four électrique à courant continu contenant un bain de carbure de calcium de 6 à 8 kilogrammes maintenu liquide pendant plusieurs heures à l'aide d'un courant de 800 ampères sous 20 à 25 volts. Par l'action de ce courant il y a électrolyse du carbure : le calcium, appelé à la cathode, y brûle en produisant une flamme rose vif caractéristique, tandis que le carbone libéré, ne pouvant s'oxyder au sein de l'atmosphère de calcium qui l'entoure, va cristalliser dans des sortes de géodes formées dans la scorie de décomposition du carbure, à une certaine distance en arrière de la cathode.

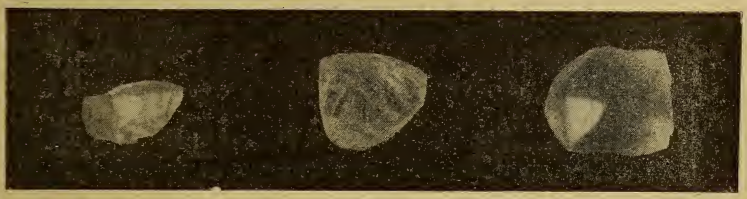
Après l'opération, la masse de carbure refroidie et solidifiée apparaît sous un aspect indiquant nettement cet effet de décom-

1. Scorie à diamant (*b*, diamant). Gross. : 5 diam.

2. Diamant obtenu par l'électrolyse ignée du carbure de calcium. Gross. : 20 diam. environ.

position électrolytique. Dans toute la région négative S (*fig.* 250), il se présente sous la forme de scorie légère, noire, friable, ne décomposant l'eau que d'une façon insensible. En s'éloignant du foyer, cette scorie, qui se prolonge tout le long du charbon négatif, prend une couleur plus claire et se transforme peu à peu en masse vitreuse, d'un gris bleuté, déchiquetée et dans laquelle on aperçoit distinctement des cristaux de diamant adhérents aux parois (pl. XXXIX, 1). Dans cette partie, la cristallisation est tellement abondante qu'en grattant légèrement avec la pointe d'un canif, on peut recueillir par centaines de très petits cristaux de diamant.

On constate qu'il existe un rapport très net entre la grosseur des cristaux obtenus et la durée de l'opération. Dans les conditions où



IG. 251 à 253. — Diamants obtenus au four électrique par l'électrolyse du carbure de calcium. Influence de la durée de l'opération sur la grosseur des cristaux. (Grossissement : 10 diam. environ.)

l'opérateur s'est placé, l'accroissement des cristaux semble se faire à la vitesse linéaire de deux dixièmes de millimètre à l'heure. Il est probable qu'en opérant avec plus de continuité pendant plusieurs jours, on obtiendrait des diamants de plusieurs carats. Les figures 251 à 253 montrent d'une façon assez frappante cette loi d'accroissement.

Dans toutes les expériences réalisées par l'emploi de cette méthode, il n'y a jamais eu ni pression excessive ni refroidissement brusque. Le four a toujours fonctionné à l'air libre et s'est refroidi lentement une fois le courant supprimé.

Bien qu'obtenus au moyen de matières premières assez impures (chaux, charbon et carbure de calcium du commerce), les diamants préparés dans ces conditions sont en général très transparents; ils se taillent et se clivent comme les diamants naturels; l'un d'eux (pl. XXXIX, 2) a pu même être taillé en rose à 32 facettes par un dia-

mantaire de Londres. Leur constitution, de même que leur analyse chimique et l'étude de leurs propriétés optiques, effectuées par MM. Maquenne et Lacroix, professeurs au Muséum, montrent qu'ils possèdent tous les caractères du carbone cristallisé pur et naturel, c'est-à-dire du diamant.

§ II. — COMPOSÉS DIVERS

Verre. — Nous n'insisterons pas sur les détails historiques relatifs à la technique des progrès successifs apportés dans l'industrie de la fabrication électrothermique du verre et que nous avons exposés dans un travail récent ([1]). Il est cependant utile de rappeler que presque tous les systèmes de chauffage ont été essayés et que, d'une façon générale, seuls les fours à chauffage indirect paraissent susceptibles de réalisation pratique. Dans cette industrie en effet, tout au moins pour la fabrication des verres incolores, il est essentiel de soustraire la matière fondue du contact des électrodes qui, par leur carbone, la souillent toujours plus ou moins. Cet inconvénient est par contre sans importance pour les verres employés dans la construction (pierre de verre, dalles, carreaux, etc.), qui peuvent être indifféremment incolores, opaques et plus ou moins teintés.

La question technique est du reste dominée par le côté économique, les procédés actuels permettant d'obtenir le verre à un prix de revient très faible. Les procédés électrothermiques semblent donc surtout dignes d'intérêt lorsque l'énergie électrique est fournie à bon compte ou qu'on envisage la fabrication de verres spéciaux (verres d'optique, verres artistiques, etc.) dont le prix de vente est toujours élevé comparativement aux verres ordinaires.

Les propriétés isolantes du verre ne sont pas une objection à la production électrothermique de cette substance qui, à l'état fondu, devient en effet suffisamment conductrice pour pouvoir être chauffée par le courant. Les fours actuels emploient du reste de préférence les dispositifs avec voûte chauffante placée au-dessus de la

([1]) Jean Escard, *La Nouvelle industrie du Verre.* — Une brochure in-8°, avec fig. — Paris et Grenoble, 1918.

masse à fondre et sans contact avec elle. On a également essayé des fours à résistance dans lesquels le verre est chauffé par radiation d'une surface entourant le creuset de fusion, et qui ainsi ne communique pas avec les électrodes amenant le courant.

La figure 254 représente un four à creuset correspondant à ce dernier dispositif. Il se compose essentiellement d'une enceinte extérieure, en matière réfractaire, renfermant le creuset C garni d'un couvercle *o* de même nature. Quatre électrodes de charbon traversent le mur et viennent prendre contact avec des grains de charbon très serrés M jouant le rôle de résistance.

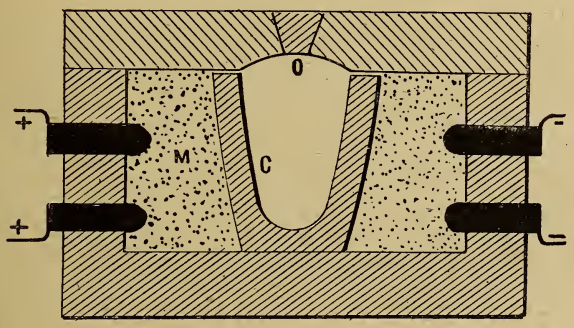


Fig. 254. — Four à creuset et à résistance pour la fusion du verre.

Le creuset est complètement noyé dans la résistance de chauffe. L'ensemble peut être fixe ou oscillant; dans ce dernier cas, le four est monté sur des tourillons et bascule au moment de la coulée.

Fours Sauvageon. — Les premiers appareils imaginés par cet inventeur consistaient en un four chauffé par le passage du courant traversant simultanément le bain de verre formant résistance et une résistance métallique supplémentaire placée au-dessus de la voûte, cette dernière chauffant par radiation.

On a d'abord appliqué le premier mode de chauffage dans une série de petits fours, puis dans un four à bassin mesurant $4^m,50$ sur $2^m,10$ de laboratoire et contenant environ 10 tonnes de verre; le four était chauffé uniquement par le passage du courant dans le bain de verre. Cet appareil a permis d'assurer une fabrication qui

a atteint jusqu'à 1.500 kilogrammes par jour. La puissance absorbée était en moyenne de 300 kilowatts, et la température obtenue dans le laboratoire de 1.400° au maximum. Ce four n'était cependant pas suffisamment industriel, car la chaleur était trop concentrée dans le bain de verre, produisant ainsi une usure assez rapide des parois de la cuve en même temps qu'une mauvaise utilisation de la chaleur produite. D'autre part, le chauffage par passage du courant dans le verre de la zone de travail ne permet pas d'obtenir un verre exempt de défauts.

Dans ces conditions, on a réalisé le chauffage du four en partie par la voûte, en exécutant un four, également à bassin, mesurant 3 mètres sur 1 mètre de laboratoire et possédant un circuit calorifique au-dessus de la voûte, en même temps que celui existant dans le bain de verre. La voûte, très épaisse, était constituée par des matériaux siliceux et alumineux. Cet appareil a pu produire jusqu'à 900 kilogrammes de verre par jour. La puissance absorbée était de 170 kilowatts en moyenne, dont 140 dans le bain de verre et 30 dans la résistance supérieure. La température obtenue était de 1.500° et le verre de meilleure qualité qu'avec le four précédent. Le résultat obtenu n'a cependant pas été jugé suffisant, car la concentration de la chaleur dans le bain de verre était encore trop forte. Il devenait donc nécessaire de diminuer le plus possible le chauffage par passage du courant dans le bain de verre et de donner la prédominance au chauffage par la voûte. On a alors étudié spécialement le dernier mode de chauffage et cherché les matériaux convenables pour l'exécution des voûtes et la constitution de la résistance de chauffe.

A cet effet, on a constitué une série de petits fours ayant un laboratoire de $0^m,80$ sur $0^m,50$ et chauffés uniquement par radiation d'une voûte en matériaux à base de magnésie, au-dessus de laquelle se trouvait disposé un four électrique à résistance. Ces petits fours ont donné de bons résultats.

Comme suite à ces essais, on a installé un four à pot, mesurant $1^m,20$ de longueur, $1^m,35$ de profondeur et $1^m,45$ de hauteur de laboratoire, recevant un pot capable de contenir 450 kilogrammes de verre fondu. La voûte de l'appareil était épaisse, dans le but de résoudre la question des fours de grandes dimensions ayant de

fortes portées de voûte. D'après les calculs de l'inventeur, ce four devait consommer 150 kilowatts environ. L'appareil a marché, par ses propres moyens, temps de séchage et cuisson compris, durant 47 jours. Il a produit plusieurs potées de verre et fonctionné d'une façon intermittente, comme cela était nécessaire pour la fabrication à assurer, faisant suivre normalement les périodes d'enfournement, fontes, raffinage, braise et travail.

La température maximum obtenue dans le laboratoire a été de 1.425°. La puissance absorbée n'a jamais dépassé 134 kilowatts et

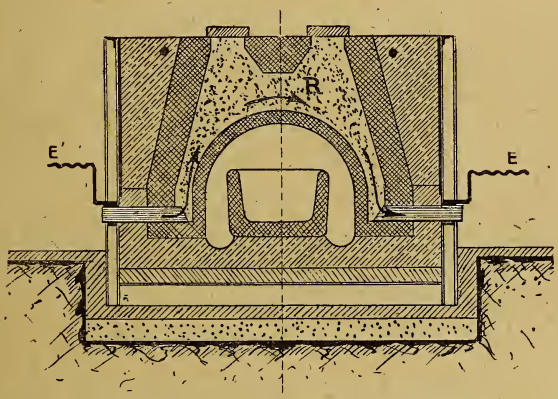


Fig. 255. — Four électrique à creuset pour la fabrication du verre : coupe verticale.

s'est conservée généralement autour de 100 kilowatts. Pendant la période de braise, le four était arrêté complètement.

Le rendement de ce four n'est cependant pas suffisant, à cause de la trop forte épaisseur de la voûte qui gêne la transmission de la chaleur du foyer électrique au laboratoire, et aussi à cause de la perte par insuffisance d'isolement ; mais son fonctionnement a prouvé que le système était applicable industriellement. La réduction de la voûte à une épaisseur moitié moindre de celle qu'elle avait augmenterait de beaucoup la quantité de calories transmises au laboratoire, et en même temps la température de celui-ci, ainsi que la rapidité des opérations. En outre, la température du foyer électrique pourrait être moins élevée, ce qui entraînerait moins de pertes par radiation. Comme résultat final, on aurait un meilleur rendement thermique.

Avec ce système de four, le courant ne traverse pas les matières à fondre ou à traiter, dont la nature ou la composition ne peuvent pas ainsi être modifiées ; la partie électrique de l'appareil est en dehors de la partie travaillante du four où se trouvent les ouvriers, ce qui est important au point de vue de leur sécurité. Le fonctionnement du four est simple, le réglage facile et précis, l'entretien commode ; il peut se mettre en route directement et être mis hors circuit pendant plusieurs heures sans autre inconvénient que l'arrêt

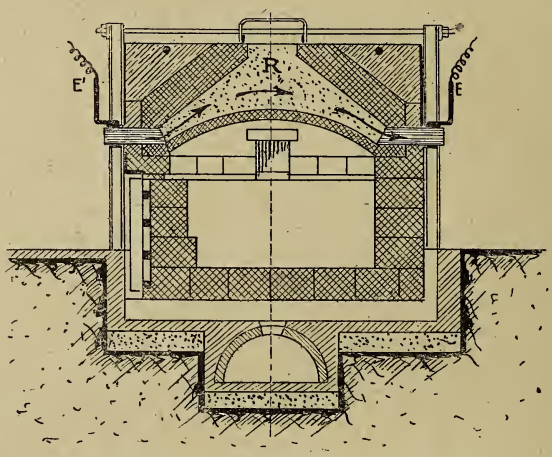


Fig. 256. — Four électrique à bassin pour la fabrication du verre : coupe verticale.

de la fabrication pendant ce temps et la période nécessaire à l'obtention de la température voulue.

Les figures 255 et 256 représentent deux fours Sauvageon en coupes et en vue extérieure. La figure 255 concerne un four à creuset, la figure 256 et la pl. XL un four à bassin. Les flèches indiquent le sens du courant électrique ; ce dernier est toujours de l'alternatif, généralement monophasé, qui passe ainsi dans le résistor R, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Lorsque le four comprend plusieurs creusets ou bassins, ces chambres sont toutes sur le même circuit, c'est-à-dire groupées en quantité. Le courant arrive aux appareils à l'aide d'électrodes E, E' en charbon ou en métal.

Four à arc et résistance. — Pour la fusion des verres communs, tels que ceux utilisés dans la fabrication des carreaux et plaques de verre, il est facile d'utiliser un four à arc et résistance tel que celui que nous avons imaginé et représenté en coupe par la figure 257. Il comprend deux électrodes verticales E de même polarité et une sole conductrice M constituant le second pôle. Cette dernière est creusée de deux concavités E'.

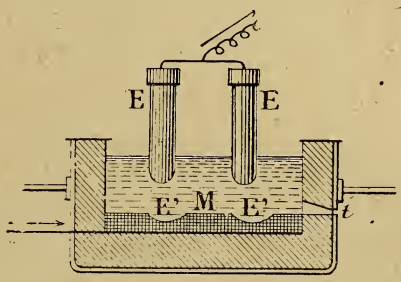


Fig. 257. — Four électrique à arc et résistance pour la fusion du verre.

Pour amorcer l'arc, on place quelques fragments de verre en forme de tas autour des points E', puis on abaisse les électrodes supérieures E. Un arc jaillit et fait fondre une partie du verre. On ajoute alors une nouvelle quantité de verre, qui fond également, puis on remonte peu à peu les électrodes E. Comme le verre est suffisamment conducteur à l'état liquide, il est facile de remplir peu à peu le four, la fusion se propageant très rapidement de proche en proche jusqu'à ce que toute la masse vitreuse soit fondue.

Pendant la fusion, l'appareil fonctionne comme four à résistance. Il peut être basculant, de manière à faciliter la coulée par l'ouverture *t*. Il permet d'opérer très rapidement et très économiquement par l'emploi de déchets de verre de toutes sortes; il donne des produits très homogènes et se prête particulièrement bien à la fabrication des verres durs employés dans la construction.

Ciments. — L'emploi du four électrique permet d'obtenir un certain nombre de produits utilisés dans les constructions : verre compact (v. ci-dessus), carborundum (p. 448), etc. O. Schott a préparé par fusion au four électrique les différents éléments du ciment Portland. Le mélange est d'abord moulé, puis introduit dans un four à résistance.

Le silicate monocalcique peut être préparé à partir du gypse et de la silice à une température inférieure de 400° à celle néces-

saire à la formation du même silicate à partir du carbonate de chaux et de la silice. Le même écart s'observe pour le sesquioxyde de fer et l'alumine. Par refroidissement brusque, le silicate monocalcique conserve l'éclat vitreux amorphe ; dans cet état comme à l'état cristallisé, il est inerte.

Les produits fondus correspondant à la composition des silicates, aluminates et ferrites bicalciques ne durcissent pas, mais gonflent et se désagrègent. L'addition minimum d'alumine qui assure la constance du volume du silicate bicalcique et le rend hydraulique est de 4 %.

Une addition de gypse aux aluminates jusqu'à 8 % de leur poids ne fait pas disparaître leur invariabilité de volume. Les différents mélanges ont des températures de fusion différentes ; il en est de même de la quantité d'énergie électrique nécessaire à l'obtention des mélanges fondus.

Nous rappellerons que la préparation de l'aluminium à l'aide des silicates d'alumine (p. 263) laisse comme résidu un silicate bicalcique : celui-ci, chauffé au four avec une certaine proportion de chaux, donne un très bon ciment hydraulique exempt de fer.

Chlorure de carbone. — Les principaux composés organiques employés, concurremment au sulfure de carbone, pour la dissolution des corps gras, sont la benzine, l'alcool, l'éther et l'essence de pétrole. Le tétrachlorure de carbone, qui peut servir au même emploi, s'obtient généralement en faisant agir le chlore sur le sulfure de carbone. Le soufre ayant servi à la préparation de celui-ci est régénéré et peut servir à nouveau.

Un des grands avantages de ce liquide sur ceux cités plus haut est son incombustibilité complète, et par conséquent l'absence absolue de danger d'incendie et d'explosion du fait de son emploi. Bien qu'il soit un peu plus cher que l'essence de pétrole et que le sulfure de carbone, il y a cependant un avantage considérable à le leur préférer, car, par des dispositifs convenables, on arrive à éviter complètement les pertes par évaporation, on paye des primes d'assurances beaucoup moindres et on obtient des produits d'extraction beaucoup plus fins et en plus grande quantité : tel est le cas de

l'épuisement des grignons d'olives et du traitement des os pour en extraire l'huile résiduelle ou la graisse.

Les industries qui peuvent employer ce produit avantageusement sont : l'extraction de la graisse des os, des cuirs, des déchets de viande ; la récupération de l'huile des tourteaux de graines oléagineuses pressés à refus et des vieux chiffons employés au graissage des machines ; les industries de la cérésine (cire minérale, succédané de la cire d'abeilles, extraite de l'ozokérite ou cire minérale brute), de la vaseline, de la paraffine, des objets laqués, des résines ; l'enlèvement des taches sur les tissus et sur certains objets.

Le chlorure de carbone a cependant deux inconvénients auxquels on peut parer aisément : 1° il est un peu anesthésique et probablement toxique, mais on peut éviter facilement les fuites des appareils et son dégagement dans l'atmosphère des locaux fermés ; 2° il réagit chimiquement sur quelques corps et notamment sur certains métaux comme le cuivre et surtout le fer ou la fonte.

En réalité, le tétrachlorure parfaitement desséché n'attaque la fonte que jusqu'à formation d'une couche de chlorure de fer adhérente qui protège le métal sous-jacent ; l'attaque ne se poursuit qu'en présence de l'eau, même en petites quantités il est vrai, et elle est d'autant plus importante que cette eau est plus abondante.

Comme en pratique on fait agir le chlorure de carbone sur des corps qui sont toujours humides, il faut garnir la fonte des appareils dans lesquels on opère d'une couche uniforme de plomb dont les feuilles sont réunies par soudure autogène, ou mieux d'une couche d'étain ou de nickel. Dans le cas du traitement des os et des déchets provenant des boucheries et tanneries, l'attaque de la fonte est d'autant moins rapide que ces produits sont plus frais et plus secs.

Le procédé électrothermique de fabrication des chlorures de carbone consiste à chauffer au four électrique un mélange de charbon, d'un composé chloré et d'un réactif capable de se combiner à la base du composé chloré. Le chlore, mis en liberté, se combine avec le carbone fortement chauffé et donne un chlorure de carbone. Ce dernier s'échappe et peut être condensé.

La charge se compose d'un mélange de *coke* concassé, de *chlorure de sodium* et de *quartz*. Il faut que ce mélange soit anhydre

et, de plus, que l'atmosphère du four n'exerce aucune action oxydante sur lui. En changeant les proportions du mélange de la charge, on peut obtenir différents chlorures de carbone.

Le four (*fig.* 258), construit en matériaux réfractaires *a*, est muni d'un revêtement en briques magnésiennes *b*. Les électrodes de charbon *d* passent dans des manchons réfractaires et isolants, *c*, placés de chaque côté du four et dans lesquels elles peuvent être déplacées. Une ouverture *e*, munie d'une fermeture appropriée et placée à la partie supérieure de l'appareil, sert à l'introduction de la charge. Le tuyau de dégagement *f*, par lequel les chlorures de carbone s'échappent, se trouve à la partie supérieure du four. Enfin, une ouverture *g*, placée au bas de l'appareil, sert à l'évacuation des résidus fondus.

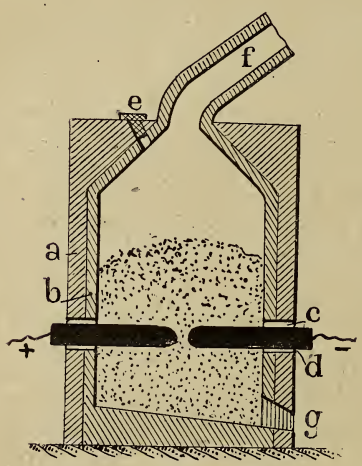


Fig. 258. — Four à chlorure de carbone.

On introduit d'abord la charge de manière que le mélange entoure bien les électrodes, puis on fait passer le courant. Il est vraisemblable qu'à la haute température à laquelle se trouve porté le mélange, le chlorure de sodium fond d'abord, puis la silice entre en réaction avec le chlorure fondu et met le chlore en liberté. Celui-ci se combine avec le coke incandescent et forme des chlorures de carbone.

Les chlorures ainsi formés s'échappent par le tube de dégagement *f* et se rendent dans un condensateur ou une chambre appropriés. Pendant la marche, il faut éviter tout accès d'air dans le four.

En variant les proportions du mélange des matières premières, on peut obtenir différents chlorures de carbone. Les réactions typiques sont données par les trois équations suivantes :

$$4NaCl + 2SiO^2 + C = CCl^4 + Si(NaO)^4 + Si\,;$$
$$6NaCl + 2SiO^2 + 4C = C^2Cl^4 + C^2Cl^2 + [Si(NaO)^4 + Na^2Si]\,;$$
$$6NaCl + 3SiO^2 + 2C = C^2Cl^6 + [2SiNa^2O^3) + Na^2Si].$$

On voit dans ces réactions que la silice se fixe bien à la base de la combinaison chlorée.

Il est à remarquer que la charge employée à la préparation des chlorures de carbone est complètement différente de celle qu'on emploie à la préparation du carbure de silicium. Pour cette dernière on ajoute une *petite quantité* de chlorure de sodium au mélange de charbon et de quartz, simplement dans le but de favoriser la fusion et d'augmenter la porosité de la masse. Dans la préparation du chlorure de carbone, le chlorure de sodium est employé en bien plus grande quantité et joue un rôle essentiel dans la formation du produit final ainsi que le montrent les équations précédentes.

La température nécessaire à la réaction est inférieure à celle qu'exige la préparation du carbure de silicium, car elle n'atteint pas 2.000° C. Un courant de 500 ampères avec une différence de potentiel de 60 volts suffit pour un four de dimensions moyennes.

Chlorure de soufre. — On peut obtenir ce corps en ajoutant simplement, dans l'opération précédente, une certaine quantité de soufre au mélange. On a la réaction ci-dessous :

$$6NaCl + 2SiO^2 + 2S + C = CCl^4 + S^2Cl^2 + [Si(NaO)^4 + Na^2Si].$$

Sulfure de carbone. — Le sulfure de carbone est employé dans une foule d'industries : comme dissolvant des matières grasses, de la résine, des essences et du soufre ; pour épuiser les tourteaux des matières grasses qu'ils retiennent, même après l'extraction de l'huile par pression ; dans la vulcanisation du caoutchouc ; dans l'extraction du suint de la laine et des substances graisseuses des vieux chiffons, comme agent destructeur du phylloxéra, pour la fabrication du caoutchouc vulcanisé.

Dans le procédé ordinaire de fabrication de cette substance, on fait passer de la vapeur de soufre sur du charbon de bois chauffé au rouge. L'opération s'effectue dans des cornues chargées de charbon et munies d'une ouverture latérale par laquelle, de temps à autre, se fait l'introduction du soufre, le soufre fondu jouant le rôle de fermeture hydraulique. Le soufre fond, puis se vaporise peu à peu, et l'opération est terminée quand il ne reste plus de charbon dans la cornue; elle est donc intermittente.

Cependant, malgré les améliorations successives apportées à ce procédé de fabrication, certains inconvénients subsistent encore. Parmi les plus importants, il faut ranger ceux dus à l'irrégularité de la production et ceux qui tiennent aux faibles dimensions des cornues. Bien que certains distributeurs chargent le soufre par faibles quantités, souvent répétées, il se produit au moment des chargements un fort dégagement de vapeur de soufre dont une partie, pouvant échapper à la combinaison avec le carbone, va se condenser et cristalliser dans les tuyaux où elle contribue assez rapidement à leur obstruction. De plus, les à-coups dans le dégagement du sulfure de carbone obligent à un grand développement des appareils réfrigérants et rendent difficile une bonne condensation. Enfin, les modes de chauffage adoptés ne permettant pas l'emploi de cornues de grandes sections, et il en résulte que les cendres s'accumulent assez rapidement sur une hauteur suffisante pour imposer un nettoyage tous les huit jours environ. Pendant ces nettoyages, le soufre aggloméré dans les cendres brûle en répandant des nuages d'acide sulfureux nuisibles à la santé des ouvriers. Les nettoyages des cornues et tuyaux de dégagement obligent à employer des lutages assez légers qui donnent lieu à des fuites fréquentes, bien qu'en principe les cornues doivent toujours fonctionner en dépression sur l'extérieur. Dans le but d'améliorer l'hygiène des ouvriers, de diminuer la main-d'œuvre et d'obtenir un meilleur rendement, on a fait des recherches nombreuses en vue d'un système réunissant la continuité et la régularité de production.

Four Taylor. — Le four de Taylor, utilisé aux usines de la *Taylor Chemical C°*, à Pen-Yall (Etats-Unis), semble une solution satisfaisante du problème. Il comprend (*fig.* 259 à 263) un four à cuve à enveloppes concentriques isolantes *y* maintenu plein de charbon de bois jusqu'à une hauteur déterminée. A la partie inférieure, il existe des espaces annulaires qui sont remplis, ceux de la périphérie *o* par du soufre, ceux de l'intérieur *l* par du charbon broyé. Ce charbon descend des trémies *k* et arrive par la couronne *l* autour des électrodes *d*, *e*, *f*, *g* ; le soufre, chargé dans les trémies *n*, *p*, *q*, est conduit dans la cuvette située au-dessous des électrodes par des canaux débouchant en *v* et en *w*.

Les électrodes, groupées par paires, sont branchées sur les pôles d'un alternateur biphasé. Le charbon broyé crée un contact permanent entre les électrodes opposées et dispense donc de les mettre en contact pour la mise en marche et de les écarter ensuite progressivement. En modifiant la répartition du charbon, on peut faire varier la résistance entre les électrodes et, par suite, le débit du courant duquel dépend l'allure du four. Les électrodes, qui sont en graphite, sont nourries par le dépôt de charbon qui s'y forme ; leur usure est donc diminuée.

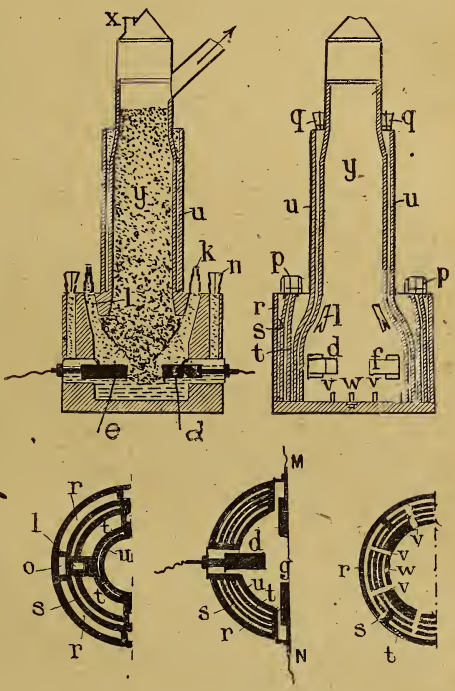


Fig. 259 à 263. — Four électrique Taylor pour la préparation du sulfure de carbone (coupes verticales et horizontales.

En descendant par les canaux *o*, *r*, *s*, *t*, *u*, le soufre fond et arrive liquide dans la cuvette, tandis que le charbon de bois est chauffé dans la cuve et arrive incandescent à la hauteur des électrodes. Les arcs multiples qui jaillissent entre les particules de charbon broyé volatilisent le soufre et déterminent sa combinaison avec le charbon incandescent. Le sulfure produit traverse la masse de charbon de bois et se rend aux réfrigérants par le tuyau *x*.

Les conditions de marche étant réglées une fois pour toutes, il se produit une régulation automatique. Une augmentation dans la production du sulfure détermine un appel plus grand de soufre dont le niveau, en s'élevant au-dessus de la face inférieure des électrodes, en plonge une partie dans un bain isolant. La résistance du circuit augmente, l'intensité du courant diminue et, par

suite, la production de sulfure est ralentie. On voit qu'il y a récupération de chaleur, le sulfure de carbone chaud qui s'est formé servant à fondre le soufre, puis à réchauffer le charbon qui va entrer en réaction. Une enveloppe isolante *u* de soufre fondu entoure la cuve principale et a pour effet de diminuer les pertes par rayonnement.

L'approvisionnement en soufre et en charbon broyé fournit un double moyen de régler la production du four. Les fours peuvent fonctionner sans arrêt pendant un minimum d'une année; l'un d'eux a pu marcher 17 mois avant qu'on dût le nettoyer et remplacer les électrodes. Leur encombrement résultant de leurs dimensions principales (hauteur, 14 mètres; diamètre, $5^m,30$) est assez restreint par rapport à leur capacité de production qui varie entre 5 et 12 tonnes par jour. L'énergie électrique est fournie par des alternateurs biphasés de 200 chevaux; le courant, à 60 volts, atteint 4.000 ampères. Les électrodes, constituées par 25 pièces de graphite, ont une section de 130 centimètres carrés et une longueur de $1^m,20$. Les dispositifs adoptés pour récupérer la chaleur emportée par les vapeurs de sulfure, donnent une bonne utilisation de l'énergie. La marche des fours est régulière, continue et permet une production intense de sulfure de carbone, jusqu'à 75 tonnes par mois.

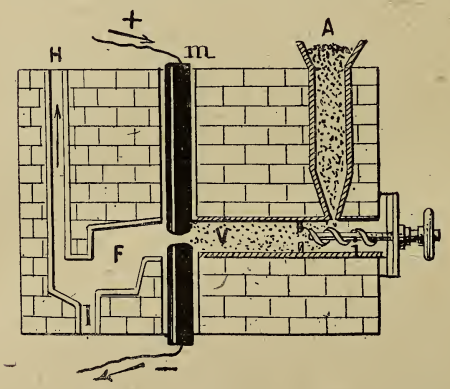


Fig. 264. — Four Mauclaire pour la préparation du sulfure de carbone (coupe verticale).

Four Mauclaire. — Dans cet appareil, qui permettrait d'atteindre un rendement de 90 %, le mélange de soufre et de charbon pulvérisé est introduit dans le four par une trémie A (*fig.* 264), d'où il se rend dans une conduite horizontale V. De là, il est entraîné au moyen d'une hélice tournante *i* entre deux électrodes de charbon *m* de $2^m,50$ de longueur et de 80 cm^2 de section.

Sous l'influence de la chaleur de l'arc voltaïque jaillissant entre ces électrodes, la combinaison du soufre et du carbone s'opère, et les vapeurs du sulfure, souillées d'impuretés constituées en grande partie par de la vapeur de soufre, se répandent dans la chambre F d'où elles se dégagent par la conduite H, pour être ensuite recueillies sous une nappe d'eau. Les impuretés se condensent dans la chambre *l*. La consommation d'énergie est de 80 kilowatts-heure par tonne de sulfure de carbone produit.

Procédé Bexeres-Torres. — Il consiste à chauffer au four électrique un mélange de charbon et d'une substance sulfurée, telle que les pyrites, le plâtre, les charrées de soude. Il se forme du sulfure de carbone que l'on recueille ensuite par distillation.

Sulfure de zinc. — Le sulfure de zinc est employé en peinture concurremment à la céruse et au blanc de zinc (v. p. 574). Son pouvoir couvrant brut, très supérieur à celui de ces deux substances, lui permet d'être mélangé à une quantité d'huile suffisante pour que la détrempe obtenue possède toute la fluidité désirée. Par rapport à la céruse, son pouvoir couvrant est dans le rapport de 5 à 3 au minimum.

Dans le langage commercial, on assimile le sulfure de zinc au *lithopone*, bien que ce dernier soit en réalité un mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryte. Le lithopone possède ainsi les qualités et les défauts de ses composants : le sulfure de zinc lui confère un pouvoir couvrant suffisant, voisin de celui de la céruse, mais le sulfate de baryte, qui n'a pour l'huile aucune affinité, lui communique partiellement son propre défaut. Aussi les peintures au lithopone ne sont-elles pas de longue durée; elles farinent, perdent leur imperméabilité et, par suite, leur puissance de protection. Leur prix de revient seul est avantageux.

Il paraît donc pratiquement intéressant de pouvoir obtenir économiquement le sulfure de zinc pur. Parmi les nombreux procédés purement chimiques proposés ou utilisés pour sa préparation, le seul qui actuellement ait déjà donné des résultats industriels, est celui de Stucklé, qui date de 1905. Le zinc granulé est dissous par une solution de soude caustique avec formation de zincate et déga-

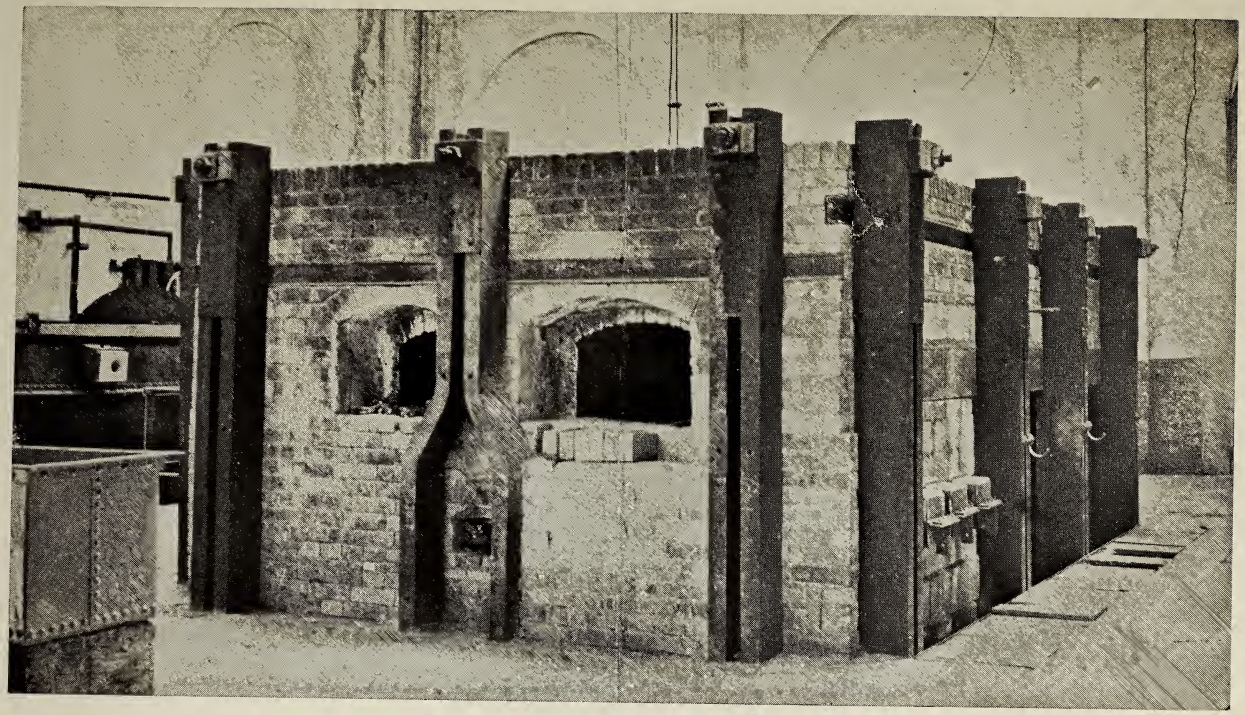
gement d'hydrogène. Lorsque le zinc est dissous en quantité suffisante, on ajoute une solution de sulfure de sodium qui précipite le sulfure de zinc hydraté en même temps qu'il apparaît un nombre double de molécules de soude caustique, sous-produit de valeur industrielle incontestable.

Le sulfure Stucklé existe dans le commerce : c'est un produit très blanc et tout au plus peut-on lui reprocher de fournir des peintures qui, à la longue, jaunissent peut-être légèrement.

Il faut remarquer que le sulfure de zinc présente sur l'oxyde l'avantage de n'être pas soluble dans les acides organiques, ce qui permet de prévoir que, même dans le cas où des poussières de sulfure pénétreraient par le tube digestif, elles traverseraient très probablement l'organisme sans être assimilées. Cette résistance aux agents chimiques faibles est aussi très avantageuse au point de vue de la résistance des peintures placées à l'extérieur des habitations, et elle se trouve encore augmentée si le sulfure a été préparé par précipitation au sein d'une solution acide, et calciné.

Si, en effet, on traite par un courant d'acide sulfhydrique une solution de sulfate de zinc, on peut, en prolongeant suffisamment le barbottage et en brassant convenablement la masse, précipiter à l'état de sulfure une très forte proportion du zinc initialement dissous ; de plus, le sulfure ainsi obtenu se filtre très facilement et s'obtient, sans trop de difficultés, assez pur pour supporter une calcination tout en restant blanc; il faut cependant prendre la précaution d'éviter l'accès de l'air pendant celle-ci, et l'on peut mettre à profit, dans ce but, les observations des fabricants de lithopone.

Procédé Côte et Pierron : emploi de la blende. — L'idée de traiter une solution de sulfate de zinc par l'hydrogène sulfuré n'est pas nouvelle, et plusieurs brevets pour l'obtention du sulfure de zinc, dont quelques-uns sont tombés dans le domaine public, mentionnent ce traitement. Il faut cependant arriver en 1910 pour voir appliquer pour la première fois l'énergie électrique à cette fabrication. Le procédé le plus connu est celui de Côte et Pierron, dérivé de celui des mêmes auteurs relatif à la préparation électrothermique du zinc (p. 217) et du blanc de zinc (p. 575). Nous rappellerons que ce procédé consiste à réduire la blende au four



Four électrique à bassin, type Sauvageon, pour la fabrication du verre : vue extérieure.

électrique avec formation de sulfure de fer et de zinc ou d'oxyde de zinc, d'après l'une des deux formules suivantes :

(1) $$ZnS + Fe = Zn + FeS$$

ou

(1 *bis*) $$ZnS + Fe + O = ZnO + FeS.$$

On part donc de l'une des réactions (1) ou (1 *bis*). Le sulfure de fer est introduit dans un appareil mélangeur contenant de l'acide sulfurique et on obtient ainsi de l'acide sulfhydrique et du sulfate ferreux, d'après la formule classique :

(2) $$FeS + SO^4H^2 = H^2S + SO^4Fe.$$

D'autre part, le zinc ou l'oxyde de zinc des mêmes réactions (1) et (1 *bis*) est dissous par une solution d'acide sulfurique constamment régénéré. On a en effet les deux réactions :

(3) $$ZnO + SO^4H^2 = SO^4Zn + H^2O$$

et

(4) $$SO^4Zn + H^2S = ZnS + SO^4H^2.$$

Le schéma représenté par la figure 265 montre l'ensemble du procédé. Les flèches grasses indiquent les matières premières de fabrication, les flèches filiformes se rapportent aux produits en réaction et les deux flèches hachurées les produits obtenus définitivement. Les numéros entre parenthèses (1), (2), (3), (4) rappellent les réactions indiquées dans le texte ci-dessus.

L'avantage de l'intervention du four électrique est d'éviter d'avoir à séparer de volumineux précipités, ce que l'on est obligé d'accepter si l'on attaque directement une calamine pauvre par l'acide ; la technique s'en trouve simplifiée et les pertes doivent être beaucoup diminuées ; de plus, la blende devient utilisable sans grillage préalable.

Quant au prix de revient de la transformation du zinc ou de l'oxyde en sulfure, on voit immédiatement qu'il est diminué par l'installation de l'usine au voisinage immédiat d'un grand centre de consommation. Il est, en effet, plus avantageux de transporter

le sulfure de fer et l'oxyde de zinc ou le zinc métallique, plutôt que l'acide sulfurique, le *sulfate ferreux* et le *sulfure de zinc* dont le poids total est presque triple de celui des premiers. Le four électrique, lui, doit être placé vers la mine puisque son rôle principal est, en quelque sorte, d'enrichir le minerai et que, d'autre part, au voisinage d'un grand centre de consommation, le prix de l'énergie électrique est toujours très élevé.

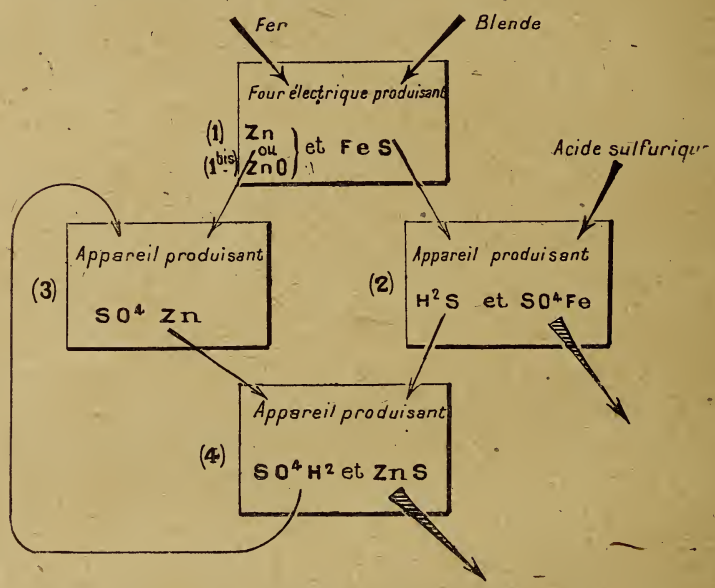


Fig. 265. — Schéma de la fabrication électrothermique du sulfure de zinc par le procédé Cote et Pierron.

De plus, l'emploi du four électrique dans cette fabrication semble donner un meilleur rendement que dans la préparation unique de l'oxyde de zinc, puisqu'il n'est plus nécessaire, dans ce cas, d'observer les conditions de marche assez délicates qu'impose l'obtention d'un oxyde blanc.

Si l'on tient compte des transports et de l'augmentation de poids inhérente à la transformation de l'oxyde en sulfure de zinc, et en admettant pour les divers produits les prix habituels et des pertes plutôt fortes, on arrive à ce résultat que la transformation de

l'oxyde en sulfure procure un avantage de 7 francs par 100 kilogrammes au moins, ce qui semble très suffisant pour payer la main-d'œuvre et les frais supplémentaires. En somme, par le seul fait d'avoir à leur disposition le sulfure de fer, les industriels qui fabriqueraient de l'oxyde de zinc par la méthode indiquée pourraient, sans dépense supplémentaire, obtenir du sulfure de zinc, produit qui semble appelé à un grand avenir pour les raisons exposées plus haut.

Essence de térébenthine. — Il ne s'agit pas ici de la fabrication de l'essence de térébenthine, mais simplement de l'emploi de l'énergie électrique pour fournir la chaleur nécessaire à son *extraction* des arbres résineux. On sait en effet qu'on obtient généralement cette substance en distillant la résine qui exsude d'incisions faites dans les arbres résineux ; c'est le procédé employé dans nos forêts des Landes. Le procédé Snyder consiste à chauffer directement le bois de ces arbres.

Il pourrait sembler que ce dernier, loin de constituer un perfectionnement, soit une cause de destruction des forêts d'arbres résineux. Il en serait évidemment ainsi si les arbres résineux n'avaient d'autre utilité que de servir à la préparation de l'essence de térébenthine. Mais les bois résineux sont aussi fort utilisés dans les constructions, et précisément les incisions faites aux arbres pour l'obtention de la résine diminuent leur valeur pour leur emploi comme bois de charpente. Dans certains cas, il peut donc y avoir intérêt à abandonner le procédé actuel et à traiter par chauffage direct les déchets d'équarrissage et la sciure provenant du travail du bois, ainsi que les branchages qui ne peuvent être utilisés pour bois d'œuvre. Aussi le procédé par chauffage direct est-il assez répandu aux États-Unis, où il est employé depuis quelques années.

Toutefois l'application de ce procédé se heurte à une difficulté. Les points d'ébullition des hydrocarbures contenus dans les arbres résineux sont compris entre 130° et 250°, et c'est la fraction de ces hydrocarbures distillant entre 155° et 170° qui constitue l'essence de térébenthine commerciale. Si l'on dépasse très peu 170°, si l'on atteint par exemple 175°, on obtient une essence de térébenthine

qui ne peut plus être employée sans inconvénient en peinture, car elle ne s'évapore pas entièrement à la température ordinaire ; elle laisse un résidu visqueux qui ne s'évapore plus que très lentement. Or, il est très difficile de ne pas dépasser la température limite quand, pour extraire la térébenthine, on chauffe le bois résineux par les moyens ordinaires. D'autre part, si l'on ne chauffe pas assez, le rendement est trop faible.

Le chauffage électrique résout la difficulté, et c'est ce mode de chauffage qui est utilisé à Vancouver (Colombie britannique, Canada) dans des usines capables de traiter par jour plus de 10 stères de résidus de scierie.

La distillation s'opère dans des cornues de fonte, en deux parties, dont les fonds sont encastrés dans des cavités oblongues de la maçonnerie du four. Ces fonds sont munis à leur partie supérieure d'un rebord en forme de gouttière dans lequel vient s'adapter la partie supérieure de la cornue, également en fonte. Cette dernière renferme le bois à traiter, retenu au-dessous au moyen d'une grille ; elle est enlevée facilement à l'aide d'un treuil, pour être remplacée par une autre contenant du bois frais, quand celui qu'elle contient est carbonisé. La gouttière périphérique est remplie de goudron de manière à former joint hydraulique. Les vapeurs distillées s'échappent par un conduit mobile en cuivre dont est munie la partie supérieure.

Le chauffage est produit par le passage d'un courant à 110 volts dans des bandes de fer forgé placées parallèlement dans la maçonnerie au voisinage des fonds des cornues. L'intensité est réglée indépendamment pour chaque cornue et les variations de température sont suivies au moyen de deux pyromètres thermo-électriques placés, l'un au centre de la cornue, l'autre sur son fond.

Au moment où l'on introduit le bois frais, la maçonnerie a été préalablement chauffée à 250°. Pendant 2 heures on continue à faire passer le courant ; la température s'élève alors au centre jusqu'à 130°. Puis on arrête le courant : la température continue à s'élever dans la cornue encore pendant 2 heures, jusqu'à 170°, par suite de l'absorption de la chaleur emmagasinée dans la maçonnerie.

Quand la température de 170° est atteinte au centre de la cornue,

on enlève brusquement, au moyen du treuil, la partie supérieure de la cornue et on la place sur la partie inférieure d'une cornue adjacente préalablement chauffée ; puis on continue à chauffer jusqu'à ce que l'intérieur atteigne 375°. On extrait ainsi les carbures à point d'ébullition élevé, en même temps qu'une importante quantité de goudron.

On laisse alors refroidir la cornue pendant 3 heures et l'on fait tomber le charbon de bois qu'elle contient. C'est sur le fond de la cornue dont on vient de retirer le charbon qu'on place le bois frais. Le charbon de bois ainsi obtenu est assez compact et constitue un bon combustible.

Une opération complète dure 12 heures. Elle permet de retirer 90 à 95 % de l'essence de térébenthine contenue dans le bois. Une tonne de bois fournit 50 litres de térébenthine, 160 kilogrammes de produits résineux (colophane) et 325 kilogrammes de charbon de bois. Chaque cornue contient en moyenne 500 kilogrammes de bois, et chaque opération consomme environ 90 kilowatts-heure.

Acide cyanhydrique et cyanures. — On a étudié expérimentalement et utilisé industriellement plusieurs méthodes électrosynthétiques de fabrication de l'acide cyanhydrique et des cyanures.

On connaît depuis longtemps la synthèse de Berthelot, produisant l'acide cyanhydrique par l'action de l'arc sur un mélange d'azote et acétylène, et la synthèse directe de ce corps par l'effluve à partir de l'hydrogène et du cyanogène. Mais une méthode utilisant pour produire l'acide cyanhydrique un produit de vil prix pourrait poursuivre un objectif industriel. Gruszkewicz a été le premier à signaler que l'étincelle peut fournir de l'acide cyanhydrique en quantité mesurable, aux dépens d'un mélange gazeux d'hydrogène, d'azote et d'oxyde de carbone en certaines proportions ; un tel mélange gazeux est facile à obtenir par l'emploi de gaz à l'eau et de gaz pauvre qui peuvent être produits très économiquement. M. Gall a entrepris de semblables recherches, il y a une dizaine d'années : l'emploi d'un dispositif spécial où des décharges courtes et chaudes éclataient entre des bagues de cuivre montées sur un tube isolant refroidi, conduisit au rendement

encourageant de 800 kilogrammes de cyanure par cheval-an. Mais un obstacle grave s'opposa à la poursuite de rendements meilleurs : en effet, dans un milieu complexe tel que le mélange utilisé, l'action thermique du courant engendre toujours, non pas un seul produit, mais un enchaînement réactionnel et plusieurs produits résultants, ce qui s'explique par la distribution variée des températures au sein de la décharge et dans l'espace environnant. Ce phénomène de la superposition des réactions se retrouve de la manière la plus générale dans l'action de l'effluve sur les mélanges gazeux. Il devient dès lors difficile d'éviter la production de corps accessoires dont certains peuvent être nuisibles. Dans les essais dont il s'agit, ceux-ci contenaient des représentants dangereux des composés endothermiques de l'azote; les produits de l'absorption par l'alcali des gaz soumis à l'étincelle et le résidu gazeux non absorbé donnèrent lieu à de terribles explosions; sans doute l'acide azothydrique figurait-il parmi eux. Nous croyons utile de signaler aux chercheurs cet obstacle de force majeure.

Le procédé Lipinski consiste à faire jaillir un arc électrique dans un mélange de méthane, d'azote et d'hydrogène. Ce dernier a simplement pour but de diluer le méthane et d'empêcher sa décomposition en hydrogène et carbone; le charbon se déposerait en effet sous forme de suie très gênante. La réaction est là suivante :

$$2CH^4 + 2Az = 2CAzH + 6H.$$

La formation de suie s'évite encore mieux quand on opère en présence d'un grand excès d'azote. Le récipient en verre dans lequel on fait arriver le mélange gazeux et où l'on fait jaillir l'air doit être refroidi extérieurement par ruissellement d'eau.

On peut préparer économiquement le méthane en décomposant l'eau à chaleur modérée par le carbure d'aluminium pur, d'après la réaction :

$$Al^4C^3 + 12H^2O = 3CH^4 + 4Al(OH)^3.$$

Malgré toutes les précautions prises, le mélange gazeux contient toujours de 0,5 à 1 % d'oxygène.

L'acide cyanhydrique formé est absorbé à l'état de cyanure par une solution de potasse placée dans un tube à boules; son augmen-

tation de poids indique la quantité absorbée. Pour une intensité de courant de 0,05 à 0,12 ampère, la tension variant de 2.000 à 2.400 volts, le mélange qui donne le meilleur rendement est composé de 20 % de méthane, 10 % d'hydrogène et 70 % d'azote. Le gaz final renferme 19 % d'acide cyanhydrique, ce qui correspond à une transformation totale du méthane. Il ne se forme pas de suie.

Au lieu d'un four à arc, on peut utiliser un four à tige de charbon chauffé au rouge blanc par le passage du courant et en agissant directement sur un mélange de carbone, d'azote et d'hydrogène (procédé Smith et Hutton). Pendant l'opération, les gaz circulent dans l'appareil, puis, à leur sortie, barbottent dans une solution de potasse comme dans la méthode précédente.

Tant que la température du charbon reste au-dessous de 1.800°, il ne se forme pas d'acide cyanhydrique; au-dessus (expériences faites jusqu'à 2.500°) il s'en forme toujours, et la proportion est d'autant plus grande que la température est plus élevée ; elle croît très rapidement avec la température. En même temps, on observe que le charbon est attaqué à sa surface.

Si on emploie l'ammoniac au lieu d'un mélange d'azote et d'hydrogène, la synthèse a lieu également et les mêmes proportions d'acide cyanhydrique sont atteintes à une température plus basse, mais pas notablement. Enfin, la synthèse a encore lieu si on emploie un mélange d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'azote, mélange analogue à celui que fournissent les gazogènes industriels donnant le gaz dit à l'eau.

Ce dernier résultat est intéressant au point de vue pratique parce qu'il permet d'envisager la possibilité de préparer les cyanures alcalins industriellement et à très bon marché. C'est ce qui a conduit les inventeurs à imaginer un four plus maniable que le précédent; dans celui-ci, en effet, les pertes de chaleur par rayonnement et conduction sont considérables. Le four qui donne les meilleurs résultats comporte une charge de charbon pulvérisée qui est chauffée à haute température en raison de sa résistance propre. Le courant est amené par deux électrodes en charbon de cornues placées de part et d'autre de cette masse dans laquelle elles pénètrent; une des électrodes est creuse et sert de canal

d'évacuation pour les gaz formés ; le tout est enfermé dans un cylindre métallique garni intérieurement de matières réfractaires ; tous les joints communiquant avec l'extérieur sont hydrauliques, de façon à assurer une étanchéité parfaite.

Ajoutons que Salmon a aussi obtenu directement du *cyanure d'ammonium* en faisant agir l'arc électrique au carbone sur un mélange d'ammoniac et de carbone, ce dernier provenant de la vaporisation des électrodes. Celles-ci sont creuses et permettent l'entrée et la sortie des gaz au cours de l'opération.

ANNEXE

TEXTE DU DÉCRET[1] RELATIF A LA CONCESSION DES USINES HYDRAULIQUES sur les cours d'eau du domaine public[2]

LE PRÉSIDENT DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE,

Sur le rapport du ministre des travaux publics et des transports ; vu l'ordonnance du 18 février 1834, portant règlement sur les formalités des enquêtes relatives aux travaux publics; vu la loi du 3 mai 1841 sur l'expropriation pour cause d'utilité publique ; vu la loi du 27 juillet 1870 concernant les grands travaux publics ; vu la loi du 8 avril 1898 sur le régime des eaux ; vu l'article 67 de la loi du 26 décembre 1908 portant fixation du budget général des dépenses et des recettes de l'exercice 1909 ;

Le Conseil d'État entendu,

Décrète :

ART. 1er. — Les travaux d'établissement d'usines hydrauliques sur les cours d'eau du domaine public qui, aux termes de l'article 1er de la loi du 27 juillet 1870, ne peuvent être exécutés qu'en vertu d'une loi ou d'un décret rendu en la forme d'un règlement d'administration publique, donnent lieu à une instruction et à une enquête préalables dans les formes ci-après déterminées.

(1) *Journal Officiel* du 17 avril 1918.

(2) Ce décret intéresse spécialement les installations d'usines électrothermiques qui utilisent la plupart la houille blanche comme force motrice.

Art. 2. — Toute demande d'établissement d'une usine est adressée au ministre des travaux publics.

Art. 3. — La demande énonce d'une manière distincte :

1° Les noms du cours d'eau, des départements et des communes sur lesquels les ouvrages doivent être établis et ceux des établissements hydrauliques placés immédiatement en amont et en aval ;

2° L'usage auquel l'usine est destinée ;

3° La durée probable des travaux.

Art. 4. — La demande est accompagnée d'un dossier comprenant :

1° Un extrait de la carte à l'échelle de un quatre-vingt millième de la région où doit se faire l'entreprise ;

2° Un plan sommaire des lieux et des ouvrages projetés ;

3° Le profil en long de la section du cours d'eau intéressée par les travaux ainsi que celui de la dérivation, s'il y a lieu ;

4° Un mémoire descriptif indiquant : *a*) les dispositions principales des ouvrages les plus importants et les changements présumés que l'exécution des travaux doit apporter au niveau et au régime des eaux, en amont ou en aval ; *b*) l'évaluation sommaire des dépenses d'établissement, ainsi que celle des dépenses et des recettes d'exploitation ;

5° Un projet de tarif maximum des prix à percevoir par l'exploitant ;

6° Une note précisant, avec justifications à l'appui, les capacités techniques et financières du demandeur.

Art. 5. — Dans les huit jours au plus tard qui suivent l'enregistrement de la demande, le ministre en accuse réception et la transmet à l'ingénieur en chef chargé du service des forces hydrauliques dans le ou les départements sur lesquels les ouvrages doivent être établis.

Si plusieurs services d'ingénieurs en chef sont intéressés,

le ministre désigne celui à qui sera confiée l'instruction de l'affaire et en avise le demandeur.

Art. 6. — Dans le délai maximum d'un mois, l'ingénieur en chef procède à l'examen de la demande et fait connaître son avis motivé au ministre qui décide s'il y a lieu ou non de poursuivre l'instruction de l'affaire ; le ministre avise de sa décision le demandeur ainsi que l'ingénieur en chef.

Art. 7. — Si le ministre décide de poursuivre l'instruction de l'affaire, l'ingénieur en chef invite le demandeur, en la forme administrative, à compléter le dossier par la production des dessins des principaux ouvrages ainsi que de tous renseignements techniques et calculs justificatifs à l'appui et à présenter un projet de cahier des charges ; le cas échéant il lui indique, en outre, suivant la nature de l'affaire, les autres pièces à fournir, parmi celles qui seront déterminées, par un arrêté général du ministre. L'ensemble de ces documents doit être produit dans le délai de deux mois, sauf prolongation justifiée par des circonstances exceptionnelles et accordée par le ministre sur la demande de l'intéressé, après avis de l'ingénieur en chef.

Si, à l'expiration du délai imparti, les documents désignés n'ont pas été fournis, l'ingénieur en chef avise le demandeur que l'affaire est classée sans suite ; il en rend compte au ministre. La demande ne peut être reprise qu'en recommençant les formalités prescrites par les articles qui précèdent.

Lorsque le dossier est complété dans le délai fixé, l'ingénieur en chef le transmet au ministre dans la quinzaine qui suit la réception des pièces ; il y joint ses propositions motivées en ce qui touche la mise à l'enquête.

En cas de demandes concurrentes, intéressant une même section de cours d'eau, l'ingénieur en chef indique celle qu'il estime devoir être retenue comme assurant notamment la meilleure justification des eaux et précise les raisons qui lui paraissent justifier ce choix.

Art. 8. — Dès la réception du dossier et des propositions de l'ingénieur en chef, le ministre provoque l'avis du conseil supérieur des travaux publics ; il décide, sur le vu de cet avis, si la demande doit ou non être mise à l'enquête. Il notifie sa décision au demandeur et en informe l'ingénieur en chef, en lui prescrivant, s'il y a lieu, d'ouvrir l'enquête ainsi que les conférences.

Art. 9. — L'ingénieur en chef invite immédiatement le demandeur en la forme administrative à fournir les dossiers nécessaires à l'enquête et aux conférences avec les services intéressés ; il fixe la composition de ces dossiers d'après la nature de l'affaire, en se conformant aux indications de l'arrêté général prévu au premier paragraphe de l'article 7. Ces dossiers doivent être fournis dans un délai de trois mois, faute de quoi, et sauf prorogation accordée par le ministre, ainsi qu'il est dit à l'article 7, l'affaire est classée sans suite dans les conditions prévues audit article.

Aussitôt qu'il a reçu les dossiers, l'ingénieur en chef ouvre les conférences avec le service de la navigation et celui des inondations, et s'il y a lieu, avec les autres services intéressés. Les services appelés en conférence doivent faire connaître leurs observations au plus tard dans le mois qui suit la clôture de l'enquête ; en l'absence de réponse, ils sont considérés comme acquiesçant au projet qui leur a été soumis.

Huit jours au plus tard après l'expiration du délai susindiqué, l'ingénieur en chef clôt les conférences.

Art. 10. — Dans chacun des départements sur lesquels doivent s'étendre les travaux projetés, un arrêté du préfet fixe, sur la proposition de l'ingénieur en chef, la date de l'ouverture de l'enquête, indique les localités où elle est ouverte, nomme les membres de la commission d'enquête, en désigne le président et fixe le lieu de ses réunions.

Cet arrêté est affiché dans toutes les communes riveraines au cours d'eau, depuis la limite amont du remous jusqu'à

l'extrémité aval du canal de fuite. Il est justifié de cette formalité par un certificat du maire.

L'ouverture de l'enquête doit avoir lieu, au plus tard, un mois après l'expiration du délai imparti par l'art. 9 ci-dessus pour la production des dossiers à l'ingénieur en chef.

Art. 11. — Chaque commission d'enquête se compose de trois membres au moins et de sept au plus, choisis parmi les personnes spécialement qualifiées et notamment parmi les agriculteurs, ingénieurs et industriels de la région.

Art. 12. — Quinze jours au plus tard après la date fixée pour l'ouverture de l'enquête, l'ingénieur en chef fait procéder à la visite des lieux par l'ingénieur ordinaire qu'il charge de l'instruction.

L'ingénieur ordinaire annonce son arrivée aux maires des diverses communes intéressées, avec invitation de donner à cet avis la publicité nécessaire.

Il prévient le demandeur, les présidents des divers syndicats intéressés, les principaux usagers de la voie d'eau et toutes personnes dont la présence paraît utile et pour lesquelles il juge cet avertissement direct nécessaire.

L'avis de la visite de l'ingénieur est, par les soins du maire, publié à son de trompe ou de caisse et affiché au lieu ordinaire d'affichage des actes administratifs. Ces formalités doivent être remplies huit jours avant la date fixée pour la visite de l'ingénieur. L'accomplissement en est certifié par les maires des communes où elles ont été prescrites.

Art. 13. — L'ingénieur procède à la visite des lieux en présence des maires ou de leurs représentants et des intéressés ou de leurs mandataires.

Il dresse, séance tenante, un procès-verbal indiquant l'état détaillé des lieux, les repères adoptés, les renseignements recueillis, les résultats des expériences faites ; il y ajoute les observations produites, notamment les conventions amiables qui auraient pu intervenir entre les intéressés.

Lecture de ce procès-verbal est donnée aux personnes présentes qui sont invitées à le signer et à y insérer sommairement leurs observations, si elles le jugent convenable.

Art. 14. — Le projet et les registres destinés à recevoir les observations auxquelles peut donner lieu l'entreprise projetée restent déposés, pendant quinze jours, à la mairie de chacune des communes dans lesquelles l'enquête a été ouverte.

Art. 15. — Dans les dix jours qui suivent l'expiration du délai fixé par l'article 14 ci-dessus, la commission d'enquête se réunit, dans chaque département, sur la convocation du préfet. Elle entend les ingénieurs dans l'exposé de l'affaire, et le demandeur dans ses observations ; elle recueille, auprès de toute personne qu'elle juge utile de consulter, les renseignements dont elle croit avoir besoin. Elle examine les déclarations consignées aux registres de l'enquête et donne son avis motivé, tant sur l'utilité de l'entreprise que sur les diverses questions posées par l'Administration ou soulevées au cours de l'enquête.

Ces diverses opérations, dont il est dressé procès-verbal, doivent être terminées dans un délai de huit jours.

Aussitôt que le procès-verbal de la commission d'enquête est clos, et au plus tard à l'expiration du délai de huit jours ci-dessus fixé, le président de la commission adresse ce procès-verbal avec le registre et les autres pièces de l'enquête au préfet qui transmet immédiatement le dossier avec son avis à l'ingénieur en chef.

Art. 16. — En même temps qu'il est procédé à l'enquête, les préfets provoquent, en application de l'article 67 de la loi du 26 décembre 1908, l'avis des conseils généraux des départements intéressés ou des commissions départementales à qui délégation aura été donnée à cet effet ; ils transmettent ces avis à l'ingénieur en chef.

Les conseils municipaux des communes riveraines du cours d'eau dans la section aménagée, ainsi que de celles

situées immédiatement en aval ou en amont, sont également invités par le préfet à délibérer sur l'utilité et la convenance de l'entreprise ; il en est de même des chambres de commerce et, le cas échéant, des chambres consultatives des arts et manufactures, dans la circonscription desquelles doivent être exécutés les travaux projetés. Les procès-verbaux des délibérations de ces assemblées doivent être adressés à l'ingénieur en chef dans le délai d'un mois à dater de la communication du dossier.

Art. 17. — L'ingénieur en chef, sur le vu des dossiers des enquêtes et des conférences, invite le demandeur à faire connaître, dans un délai de quinze jours, ses observations et propositions dans le cas où des objections ou conditions auraient été formulées, soit au cours de l'enquête, soit pendant l'instruction.

Art. 18. — Dans le délai de deux mois à compter de la clôture de l'enquête, l'ingénieur en chef transmet au ministre le dossier avec son rapport ; il y joint, s'il y a lieu, le projet d'acte de concession et de cahier des charges avec l'acceptation du demandeur ou ses observations en cas de refus, ainsi que les adhésions des services intéressés ou leurs observations en cas de désaccord.

Art. 19. — Le ministre consulte le Conseil supérieur des travaux publics et prend l'avis du ministre des finances.

La déclaration d'utilité publique est prononcée et, s'il y lieu, la concession accordée, soit par un décret rendu en la forme d'un règlement d'administration publique, soit par une loi, en application des dispositions de la loi du 27 juillet 1870.

TABLE DES MATIÈRES

Pages.

INTRODUCTION V

CHAPITRE PREMIER

TYPES GÉNÉRAUX DE FOURS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS. INSTALLATIONS. CONDUITE DES APPAREILS

But et avantages des fours électriques 1

§ I. — Fours à arc.

Généralités 3
Fours à étincelles ou arcs de faible durée 3
Fours à arcs horizontaux 4
Fours à arcs verticaux hélicoïdaux 4
Fours à arcs en éventail 4
Fours à arcs en disque 5
Fours à arcs rotatifs 5
Types divers. — Fours à arcs dits en fleur de lys 6
Inconvénients des fours à arc 8

§ II. — Fours à résistance.

Résistance constituée par la matière à traiter 9
Résistance constituée par une substance intermédiaire 10
Résistance chauffant par radiation 11
Avantages et inconvénients des fours à résistance 12
Phénomène de pincement 13

§ III. — Fours à induction.

Généralités 17
Principaux dispositifs 19
Avantages des fours à induction 21
Inconvénients 25

Pages
Caractéristiques d'un four à induction..... 26
Calcul d'un four à induction..... 27

§ IV. — **Types divers de fours électriques industriels.**

Fours de fusion..... 30
Fours rotatifs..... 32
Fours à capacités multiples..... 33
Fours pour la production de poudres et de dépôts métalliques..... 35
Fours à haute pression..... 36
Fours électrothermiques et aluminothermiques combinés..... 37
Fours de trempe..... 38
Fours à bain de sels fondus..... 38
Fours à lame ou fils résistants..... 40
Fours à résistance de graphite..... 41

§ V. — **Installation et conduite des fours électriques.**

Dispositifs d'amenée du courant; modes divers de montages..... 45
Fours à courant continu..... 45
Fours à courant alternatif..... 47
Installations..... 50
Emplacement..... 50
Fumées..... 51
Réglage et entretien des fours..... 52
Connexions..... 53
Mise en marche des fours..... 54
Forme extérieure des appareils..... 56
Garnissage des fours..... 56
Becs..... 58
Lingotières..... 60
Dépenses d'énergie et de matières concernant la fabrication des produits électrothermiques..... 62

CHAPITRE II

ÉLECTRODES

Qualités que doivent posséder les électrodes..... 63

§ I. — **Électrodes en carbone.**

Électrodes en carbone amorphe. — Fabrication :..... 64
Matières premières..... 65
Brassage et malaxage..... 67
Moulage et cuisson..... 69
Électrodes graphitiques :..... 71
Procédé Girard et Street..... 71
Procédé Acheson..... 72

Pages.
Propriétés et utilisation 77
Densité, dureté, état de la surface..... 78
Propriétés mécaniques..... 78
Caractères chimiques. Composition, impuretés..... 79
Conductibilité calorifique et électrique..... 81
Densité de courant..... 83
Forme, dimensions, groupement, position dans les fours..... 83
Calcul de la longueur..... 90
Durée, usure. Protection des électrodes 91
Porte-électrodes. Refroidisseurs : 96
1° Connexions à serrage ou contact..... 97
2° Scellement central..... 99
Manœuvre des électrodes : 103
Réglage à la main..... 105
Réglage automatique..... 105

§ II. — **Électrodes métalliques et mixtes.**

Électrodes métalliques : 114
Électrodes tubulaires..... 114
Électrodes à cornes..... 115
Électrodes massives..... 115
Électrodes-soles..... 116
Électrodes mixtes : 117
Pisé conducteur..... 117
Électrodes coulantes..... 119
Électrodes renforcées..... 119
Pisé armé..... 120

CHAPITRE III

EXTRACTION DES MÉTAUX

Baryum..... 123
Calcium..... 124
Utilisation industrielle..... 127
Alliages de calcium..... 127
Glucinium..... 129
Plomb 130
Étain : 131
Traitement électrothermique 132
Installations électriques..... 135
Fours 136
Marche de l'opération..... 136
Rendement..... 137
Récupération du plomb..... 139
Extraction de l'étain des déchets industriels..... 141

Pages.
Cuivre 143
Cuivre natif 143
Minerais oxydés 143
Minerais crus arsenicaux 144
Minerais crus sulfureux ordinaires 145
Minerais plombifères 147
Alliages de cuivre 150
Fusion électrothermique du cuivre et de ses alliages 151
Cobalt 154
Alliages de cobalt 155
Nickel 157
Mercure 160
Or 162
Titane 164
Manganèse 165
Chrome 166
Molybdène 168
Utilisation industrielle 170
Tungstène 171
Préparation : tungstène compact ; filaments de tungstène 171
Fusion électrothermique du tungstène 175
Utilisation industrielle : métallurgie, industrie électrique, emplois comme abrasif 176
Vanadium 179
Cérium 180
Alliages de cérium 185
Zirconium 187
Tantale 188
Propriétés et utilisation industrielle. Alliages 190
Uranium 194
Fonte d'uranium 198

CHAPITRE IV

MÉTALLURGIE ÉLECTROTHERMIQUE DU ZINC

Importance industrielle du zinc. Généralités 201
Conséquences économiques de la production électrothermique du zinc 203
Principales méthodes utilisées 207

§ 1. — Méthodes de réduction par le charbon.

Four Johnson 209
Procédé Fulton 211
Four de Trollhättan 211
Condensation des vapeurs de zinc 213

Pages.

§ II. — **Décomposition du sulfure de zinc par le fer.**

Procédé et fours Côte et Pierron 217
Principe du procédé 219
Fours industriels 221
Résultats obtenus 233
Procédé et fours Peterson 238
Four Thomson-Gerald 244
Four Snyder 244

§ III. — **Opérations diverses.**

Traitement des déchets de zinc commercial impur 247
Dépôts électrothermiques de zinc (électro-shérardisation) 248
Usages industriels du zinc 250

CHAPITRE V

ÉLECTROMÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM

§ I. — **Fabrication.**

Principe du procédé industriel 251
Matières premières : 252
Bauxite et alumine 252
Cryolithe et fondants 255
Electrodes 258
Fours 258
Conduite de l'opération 260
Rendement 262
Réduction directe de l'alumine par le charbon 263
Emploi des silicates d'alumine (argiles) 263
Production et consommation 265
Usines françaises 266
Situation des usines 266

§ II. — **Propriétés industrielles de l'aluminium.**

Propriétés physiques et mécaniques 266
Fusion 270
Caractères chimiques 271

§ III. — **Utilisation industrielle.**

Applications métallurgiques 273
Applications électriques et mécaniques 274
Applications diverses 275

§ IV. — **Alliages d'aluminium.**

Bronzes d'aluminium 277
Propriétés 278
Fabrication 278
Utilisation industrielle 280

Pages.
Laitons et maillechorts à l'aluminium 281
Alliages d'aluminium et de zinc 282
Alliages d'aluminium et de magnésium 284
Alliages d'aluminium avec l'étain, le plomb et l'antimoine 285
Alliages d'aluminium et de nickel 286
Alliages avec les métaux rares ou spéciaux 287

CHAPITRE VI

FONTES ET ACIERS ÉLECTROTHERMIQUES

Généralités 288

§ I. — **Fontes électrothermiques.**

Fours Héroult 291
Expériences canadiennes 291
Fours californiens Noble-Héroult 294
Haut-fourneau électrique de Trollhättan 296
Procédé et four Keller : fonte dite synthétique 302

§ II. — **Aciers électrothermiques.**

Méthodes utilisées : 306
1° Marche en simple fusion 306
2° Marche en fusion de ribblons avec affinage 306
3° Marche en superaffinage 308
4° Marche en affinage de fonte 309
5° Réduction directe du minerai suivie d'affinage 309
Four ou bessemer électrique Héroult 309
Four Stassano : 312
Four tournant 312
Four fixe 315
Four Rennerfeld 316
Four Girod 318
Four Keller à sole en pisé armé 319
Four Chaplet 324
Four Nathusius 327
Four des usines Saint-Jacques, de Montluçon 328
Four Hiorth 330
Four Röchling-Rodenhauser 332

CHAPITRE VII

ALLIAGES ET COMPOSÉS MÉTALLIQUES

§ I. — **Alliages de cuivre. Bronzes et laitons spéciaux.**

Cupro-manganèse 336
Bronzes au manganèse 336

UNIVERSITY OF ILLINOIS

Pages.
Laitons au manganèse 337
Manganin 338
Cupro-aluminium 338
Cupro-chrome ou Bronze chromé 338
Cupro-silicium, Bronze siliceux 338
Alliages cuivre-tungstène 341
Cupro-vanadium 341

§ II. — Alliages de nickel.

Nickelo-silicium 342
Nickelo-chrome 343
Nickelo-manganèse 344
Nickelo-tungstène 344
Nickelo-molybdène 345
Nickelo-vanadium 346

§ III. — Alliages spéciaux d'aluminium.

Alliages aluminium-platine 347
Alliages aluminium-chrome 347
Alliages aluminium-manganèse 348
Alliages aluminium-tungstène 349

§ IV. — Alliages industriels divers.

Phospho-manganèse 350
Alliages chrome-tungstène 351
Alliages chrome-molybdène et tungstène-molybdène 351
Alliages pour filaments de lampes électriques 352

§ V. — Siliciures métalliques.

Silico-calcium 354
Silico-aluminium 355
Silico-aluminures 358
Siliciures de fer 359
Siliciure de nickel 359
Siliciure de cobalt 359
Silico-chrome 360
Silico-manganèse 361
Silico-mangano-aluminium 366
Siliciure de cuivre 367
Siliciure de titane 367
Siliciure de tungstène 367
Siliciures doubles 368

§ VI. — Carbures métalliques. Carbure de calcium.

Fabrication du carbure de calcium. Matières premières 370
Fours à carbure 373
Marche de l'opération 376
Rendement 377
Traitement après fabrication 378
Propriétés du carbure de calcium 378

Pages.
Analyse du carbure de calcium 379
a) Détermination du titre 380
b) Détermination de degré de pureté du gaz 382
Industrie du carbure de calcium ; production et consommation 383
Emplois : 384
Acétylène : appareils à production intermittente, appareils à production continue, appareils à acétylène dissous 384
Carbure comprimé, enrobé, aggloméré, moulé 386
Emplois divers du carbure du calcium 387

§ VII. — **Carbures divers.**

Carbure de manganèse 389
Carbure de nickel 390
Carbure d'aluminium 390
Carbure de silicium 392
Carbure de bore 392
Carbure de zirconium 392
Carbure de titane 392
Carbure de tungstène 393
Carbure d'uranium 393
Carbure double de tungstène et de chrome 393
Autres carbures doubles 394

§ VIII. — **Borures métalliques.**

Borure de tungstène 394
Borure de silicium 394
Borure de carbone 394
Borures alcalino-terreux 396
Borure de fer 396
Borure de manganèse 397

CHAPITRE VIII

ALLIAGES FERRO-MÉTALLIQUES

§ I. — **Ferro-chrome.**

Fabrication 398
Propriétés et utilisation 401

§ II. — **Ferro-silicium.**

Fabrication 404
Propriétés 409
Désagrégation et gaz dégagés 410
Composition 412
Utilisation 413

§ III. — **Ferro-manganèse.**

Fabrication 414
Rendement des fours 417
Marche de l'opération 418

Pages.
Propriétés et utilisation 419
Refusion du ferro-manganèse au four électrique 421

§ IV. — **Ferro-vanadium.**

Fabrication 423
Utilisation 425

§ V. — **Ferro-molybdène.**

Fabrication 427
Utilisation 429

§ VI. — **Ferro-titane.**

Fabrication 430
Propriétés 430
Utilisation : 431
Aciers au titane 431
Électrodes en ferro-titane 433

§ VII. — **Ferro-tungstène.**

Fabrication 434
Utilisation 435

§ VIII. — **Ferro-aluminium.**

Fabrication 437
Utilisation 438

§ IX. — **Ferro-nickel.**

Fabrication 439
Propriétés et utilisation 440

§ X. — **Ferro-alliages divers.**

Ferro-tantale 442
Ferro-uranium 443
Ferro-cérium 443
Ferro-bore 444
Ferro-phosphore 445
Ferro-alliages complexes 447

CHAPITRE IX

CARBORUNDUM ET PRODUITS DÉRIVÉS

Siliciure de carbone 448
Carborundum. Préparation industrielle 449
Traitement du carborundum après fabrication 453
Propriétés physiques et chimiques 455
Températures de formation et de dissociation 457
Analyse du carborundum 458

Pages.
Industrie du carborundum 458
Carborundum aggloméré ou compact 460
Emplois du carborundum comme abrasif : 461
Meules 461
Dallages 462
Emplois comme produit réfractaire 463
Emplois comme résistance de chauffe : 466
Kryptol 467
Carboazoture de silicium 468
Oxycarbure de silicium 468
Emplois dans la métallurgie : 471
Épuration des aciers ordinaires 471
Fabrication des siliciures 473
Fabrication des aciers spéciaux 476
Emplois divers 480
Radio-conducteurs 480
Emploi dans la joaillerie 481
Silundum 481
Siloxicon 482

CHAPITRE X

PRODUITS NITRÉS SYNTHÉTIQUES

Généralités 485

§ I. — Acide nitrique et dérivés.

Principe de la fabrication 486
Obtention des oxydes d'azote 489
Rendement 492
Transformation des oxydes d'azote en produits industriels : 496
1° Acide nitrique dilué ou concentré 496
2° Nitrites 498
3° Nitrate de chaux 498
Procédé Schlœsing 499
4° Nitrates divers 500
5° Peroxyde d'azote pur 501

§ II. — Fours et procédés industriels pour la production de l'acide nitrique synthétique.

Four Birkeland-Eyde 502
Four Schönherr 504
Four Guye 508
Four Pauling 511
Four Mosciki 516
Four Kilburn-Scott 517
Four Helbig 520

Pages.

§ III. — **Cyanamide calcique.**

Fabrication 521
Propriétés 523
Utilisation industrielle 524

§ IV. — **Azotures métalliques.**

Généralités 527
Azoture de bore 528
Azoture de magnésium 528
Azoture d'aluminium 530
Fabrication 530
Propriétés et utilisation 533

CHAPITRE XI

PRODUITS ÉLECTROTHERMIQUES A BASE D'OXYDES

Alumine, corindon et émeri artificiels 535
Fabrication 536
Utilisation 541
Rubis et saphir 543
Baryte :
1° Emploi du ferrite de baryum 543
2° Emploi direct du carbonate de baryum 545
3° Emploi du sulfate de baryum 546
Glucine 547
Monox 548
Quartz fondu ; fabrication 550
Quartz opaque 552
Quartz transparent 556
Utilisation industrielle du quartz fondu 560
Emplois dans l'industrie chimique 560
Etalons de longueur en quartz 563
Thermomètres 564
Emplois dans l'industrie électrique 565
Bougies d'allumage 568
Emplois dans l'industrie du gaz 569
Autres applications : verre de quartz filamenteux, siloxydes 569
Aluminate de manganèse 572
Silichromite 572
Ferrites alcalins et alcalino-terreux 573
Oxyde de zinc (blanc de zinc) 574
Traitement de la blende 575
Traitement des déchets de zinc 580

CHAPITRE XII

PRODUITS DIVERS OBTENUS AU FOUR ÉLECTRIQUE

Pages.

§ I. — Éléments.

Hydrogène 581
Phosphore 582
Silicium 587
Arsenic 589
Bore 590
Préparation 590
Propriétés et utilisation : emplois chimiques et métallurgiques 595
Graphite 597
Fabrication 597
Utilisation industrielle 601
Coke de tourbe 604
Noir de fumée 605
Diamant 605
Emploi de la fonte de fer 605
Emploi du carbure de calcium 607

§ II. — Composés divers.

Verre 610
Fours Sauvageon 611
Four à arc et résistance 615
Ciments 615
Chlorure de carbone 616
Chlorure de soufre 619
Sulfure de carbone 619
Four Taylor 620
Four Mauclaire 623
Procédé Bexeres-Torres 623
Sulfure de zinc 623
Procédé Côte et Pierron : emploi de la blende 624
Essence de térébenthine 627
Acide cyanhydrique et cyanures 629

ANNEXE

Texte du décret relatif à la concession des usines hydrauliques sur les cours d'eau du domaine public 633

TOURS. — IMP. DESLIS FRÈRES ET Cie, 6, RUE GAMBETTA.

G. E. Stechert & Co.
Alfred Hafner
New York

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 070347569